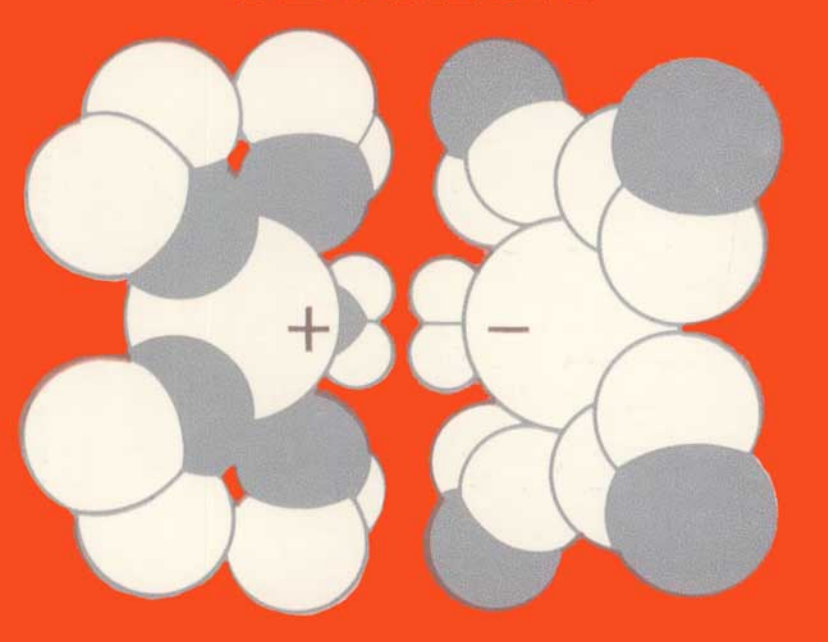
B. B. Damaskín, O. A. Petri

# FUNDAMENTOS de la ELECTROQUÍMICA TEÓRICA




Editorial MIR Moscú


ИЗДАТЕЛЬСТВО
•МИР•

Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий

# ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Москва
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»

B.B. Damaskín, O.A. Petri

# FUNDAMENTOS de la ELECTROQUÍMICA TEÓRICA

Editorial
MIR
Moscú

Traducido del ruso por
Laura García Rodríguez

Impreso en la URSS. 1981

*На испанском языке*

© Издательство «Высшая школа» 1978
© Traducción al español. Editorial Mir. 1980

# INDICE

## SEGUNDA PARTE
## TERMODINAMICA Y CINETICA ELECTROQUIMICA

# DE LOS AUTORES

In memoriam de nuestro
inolvidable maestro
Alexandr Naúmovich Frumkin
Los autores

La presente obra se ajusta al programa de la sección de electroquímica del curso general universitario de química física. Constituyen su fundamento las conferencias que en el transcurso de los últimos 15 años dicta uno de los autores en la facultad de química de la Universidad Lomonosov de Moscú.

Al preparar el libro, el académico A. N. Frumkin nos prestó una enorme ayuda. Con él puntualizábamos cuáles debían ser las cuestiones que es preciso considerar en los fundamentos de la electroquímica teórica, así como la más racional sucesión desde el punto de vista metodológico, al exponer el material. Hemos tratado de reflejar en este libro la noción de la electroquímica, sus vías de desarrollo, problemas y uso práctico expuesta por A. N. Frumkin en su brillante «Palabra sobre la utilidad de la electroquímica» en el XI congreso mendeleviano (Alma-Ata, 1975). Nuestro profundo agradecimiento a A. N. Frumkin será eterno.

La presente obra trata, además de las partes tradicionales de la electroquímica teórica, los problemas que, poseyendo gran importancia teórica y práctica no figuran en los cursos actuales de electroquímica. Destaquemos entre ellos la estructura y propiedades de las soluciones de polielectrólitos, la cinética de las reacciones iónicas en una solución, las propiedades electroquímicas de los fundidos y electrólitos sólidos, los equilibrios de membrana y los problemas de bioelectroquímica, nociones actuales sobre el acto elemental de reacciones iónicas y electroquímicas y también toda una serie de nuevos aspectos de la electroquímica aplicada. Se presta atención ante todo a la exposición de los fundamentos de electroquímica teórica, sus nociones y conceptos fundamentales. Al mismo tiempo hemos tratado de mostrar las tendencias del dessarrollo de la electroquímica

teórica y las posibilidades de diversos métodos electroquímicos.

Utilizamos el sistema SI para exponer la electroquímica teórica y las designaciones y terminología propuestas por la Comisión de electroquímica de la Unión internacional de química pura y aplicada.

Expresamos nuestro sincero reconocimiento a la cátedra de electroquímica de la Universidad Estatal de Leningrado, a su jefe de cátedra, prof. V. I. Kravtzov y al prof. I. K. Marshakov, quienes realizaron gran labor al reseñar nuestro libro y nos hicieron una serie de valiosas advertencias. Asimismo quedamos reconocidos al prof. E. A. Ukshe y al doctor en ciencias químicas B. M. Gráfov por las útiles discusiones mantenidas con nosotros sobre una serie de cuestiones planteadas en esta obra.

# INTRODUCCION

El término *electroquímica* abarca fenómenos de dos tipos: eléctricos y químicos. Sin embargo, todo proceso químico entraña una reagrupación de partículas cargadas, núcleos atómicos y electrones y por lo tanto, los fenómenos químicos y eléctricos constituyen, hablando en rigor, un todo único. Así pues, la noción de electroquímica como una rama de las ciencias químicas es menos amplia de lo que podría deducirse de su propia denominación. Para determinar el área de los fenómenos que estudia lá electroquímica es indispensable considerar las diferencias que existen entre las reacciones químicas y las electroquímicas.

Toda reacción química de oxidación-reducción puede estudiarse desde el punto de vista de los procesos conjugados de oxidación y de reducción. Por ejemplo, en la reacción de formación del agua

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad (A)$$

los átomos de oxígeno se reducen (aceptan electrones) y los átomos de hidrógeno se oxidan (desprenden electrones). Si se mezclan soluciones de sales de hierro bivalente y de cerio cuadrivalente*, en la reacción química

$$Fe^{2+} + Ce\,(IV) \rightarrow Fe^{3+} + Ce\,(III) \qquad (B)$$

el ion cerio (IV) hará de oxidante y el ion $Fe^{2+}$ hará de reductor. En los ejemplos citados la condición de la reacción química la constituye el choque de las partículas reaccionantes, y su base física, el paso del electrón del reductor al oxidante a una distancia suficientemente corta entre ellos.

Las reacciones (A) y (B) pueden realizarse también por el método electroquímico. Para ello el oxidante y el reductor deben hallarse separados en el espacio y la transmisión de los electrones se llevará a cabo mediante conductores

* Los iones cerio se encuentran en solución en forma de iones complejos, por eso su designación es diferente de la de los iones hierro.

metálicos (fig. 1). Una lámina de platino sumergida en una solución de iones $Fe^{2+}$ es el electrodo que acepta los electrones:

$$Fe^{2+} + Pt \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e}\,(Pt)$$

Dicho electrodo se denomina *ánodo*. Los electrones pasan por un circuito externo del ánodo a otro electrodo de platino sumergido en una solución de iones Ce (IV). Sobre este electrodo (*cátodo*) se efectúa la reacción de reducción:

$$Ce\,(IV) + \bar{e}\,(Pt) \rightarrow Ce\,(III) + Pt$$

De tal modo, la reacción (B) se realiza como suma de dos procesos sobre el ánodo y sobre el cátodo. La reacción (A)

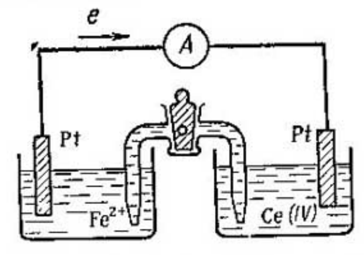



Fig. 1. Esquema del circuito electroquímico, en el cual transcurre la reacción $Fe^{2+} + Ce\,(IV) \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce\,(III)$.

puede realizarse de forma análoga haciendo llegar el oxígeno y el hidrógeno a dos electrodos de platino sumergidos en solución de un ácido:
sobre el ánodo

$$H_2 + 2H_2O + Pt \rightarrow 2H_3O^{+} + 2\bar{e}\,(Pt)$$

sobre el cátodo

$$1/2O_2 + 2H_3O^{+} + 2\bar{e}\,(Pt) \rightarrow 3H_2O + Pt$$

Los fenómenos físicos que acompañan las reacciones electroquímicas se diferencian sustancialmente de los de los procesos puramente químicos. En las reacciones electroquímicas la estructura de la superficie de separación entre el electrodo y la solución juega un papel muy importante. Posee asimismo considerable importancia la orientación de los flujos del oxidante y del reductor hacia la superficie de los electrodos, y de los productos de reacción,

desde los electrodos al seno de la solución. Consecuencia importante de las mencionadas diferencias es que si la reacción se verifica por el método electroquímico, la mayor parte de la energía química se convierte en energía eléctrica, en tanto que al realizarla en condiciones de volumen constante toda la energía de una reacción química ordinaria se desprende en forma de calor. Es a causa de las peculiaridades características de los procesos electroquímicos que la electroquímica constituye una rama aparte de la química física. La termodinámica química y la cinética química estudian las propiedades físicas de las reacciones químicas, mientras la electroquímica se ocupa de las propiedades físicas de las reacciones electroquímicas.

Como muestra la fig. 1, la realización de una reacción electroquímica requiere un determinado sistema: *el circuito electroquímico*, cuyos elementos fundamentales son los electrodos metálicos (o semiconductores), el conductor de segunda especie (solución del electrólito, su fundido o electrólito sólido) y las superficies de separación interfacial: entre el metal y el electrólito, entre los dos metales y los dos electrólitos distintos. Las propiedades de todos estos elementos determinan las regularidades del paso de la corriente por el circuito electroquímico y las del equilibrio electroquímico. La estructura de los metales y de los semiconductores, así como su conductividad son objeto de estudio de la física y no de la química. La electroquímica estudia los sistemas iónicos (conductores de segunda especie) y las superficies de separación interfacial desde el punto de vista de su estructura y del mecanismo de transporte de las partículas cargadas.

Así pues, la electroquímica es rama de las ciencias químicas que estudia las propiedades físico-químicas de los sistemas iónicos así como los procesos y fenómenos en las superficies de separación interfacial en los que participan partículas cargadas (electrones o iones). Por lo tanto, la electroquímica abarca todas las formas de interacción entre partículas cargadas móviles de las fases condensadas tanto en estado de equilibrio, como en el curso de las reacciones en superficies de separación y en el seno de las fases.

Una de las partes de la electroquímica teórica, la teoría de los electrólitos, estudia las propiedades en estado de equilibrio y desequilibrio de los sistemas de una fase, electrólitos. Otra parte, la termodinámica y la cinética electroquí-

mica, se consagra al estudio de las condiciones generales del equilibrio de las superficies de separación interfacial cargadas, las estructuras de estas superficies, el mecanismo y regularidades cinéticas del transporte de las partículas cargadas a través de las superficies interfaciales.

La presente obra se limita a exponer las peculiaridades de las soluciones electrolíticas, condicionadas a la presencia de las partículas cargadas, sin estudiar las propiedades generales de las soluciones ni los métodos de determinación de los coeficientes de actividad. Además, se deducen las condiciones del equilibrio electroquímico generalizando las correlaciones de la termodinámica química respecto a los sistemas en los cuales es preciso tomar también en consideración, a la par de los demás factores intensivos, el campo eléctrico. Y, por último, se utilizan como base de las regularidades cinéticas del proceso de transporte de las partículas cargadas por la superficie de separación de las fases las conocidas ecuaciones de la teoría del complejo activado, en las cuales se analiza el sentido físico de la energía de activación y de la concentración de las sustancias reaccionantes en las condiciones específicas de la reacción electródica.

La aparición de la electroquímica que estudia las propiedades y regularidades de los circuitos electroquímicos se vincula a la composición del primer circuito de tal tipo. En 1791, L. Galvani, naturalista italiano, estudiando las propiedades fisiológicas de la rana disecada, produjo casualmente una especie de circuito electroquímico, constituido por un músculo de la rana y dos metales distintos. En 1800, otro científico italiano, A. Volta, construyó la primera fuente química de la corriente eléctrica, «la pila voltaica», con electrodos de plata y de plomo, separados por juntas porosas, humectadas con una solución de sal. Después de este descubrimiento las insólitas propiedades de los circuitos electroquímicos son objeto de estudio de una ciencia nueva, la electroquímica.

El circuito electroquímico funciona (fig. 1) como una *fuente química de la corriente* eléctrica que aparece como resultado de una reacción espontánea (B). Mediante el circuito electroquímico y la fuente externa de la corriente se pueden realizar diferentes transformaciones químicas en una solución o en el fundido del electrólito. Este circuito electroquímico funciona como un *electrolizador*. El caso más simple de electrólisis es la descomposición del agua en oxí-

geno e hidrógeno. El funcionamiento de las fuentes de corriente químicas lo mismo que los procesos de la electrólisis poseen gran importancia práctica. La electroquímica teórica basada en las leyes que rigen el comportamiento de los circuitos electroquímicos, permite elegir racionalmente el sistema y establecer los regímenes de funcionamiento más óptimos de la fuente de corriente o del electrolizador. Además, la electroquímica tiene una fundamental importancia teórica general, ya que estudia las regularidades del transporte del electrón durante las reacciones químicas y electroquímicas.

# Primera parte

# TEORIA DE LOS ELECTROLITOS

## *Capítulo I*

## TEORÍA CLÁSICA DE LA DISOCIACIÓN ELECTROLÍTICA

### 1. Demostraciones experimentales de la existencia de iones en las soluciones de los electrólitos

La idea de que en las soluciones de electrólitos existen partículas cargadas libres, iones, no se afianzó inmediatamente en la electroquímica. En la primera etapa de su desarrollo la ciencia electroquímica desconocía tal concepto. No obstante, ya a comienzos del siglo XIX empezaron a aparecer modelos teóricos que explicaban el fenómeno de la conductividad en los conductores de segunda especie. El primero de ellos lo propuso un científico de los países del Báltico, T. Grotthuss en 1805 para el proceso de descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno. Presentando las moléculas del agua en forma de dipolo, T. Grotthuss las situaba en cadena entre el cátodo y el ánodo del electrolizador (fig. 2), suponiendo a continuación que durante la electrólisis el extremo positivo del dipolo del agua, orientado hacia el cátodo se desprende y origina hidrógeno. De modo análogo se produce el desprendimiento del extremo negativo del dipolo, orientado hacia el ánodo, formándose oxígeno. Después se produce un reagrupamiento de los extremos negativos y positivos de los dipolos en la cadena, como lo muestra la línea de trazos en la fig. 2. La nueva cadena de dipolos que se forma resulta orientada en direc-

ción contraria al campo eléctrico externo y éstos se reorientan. Reconstruida la cadena primaria, al reponerse la cantidad de dipolos a costa de las moléculas de agua que se hallan en la solución, el proceso se repite. Aunque este mecanismo de conductividad «en estafeta», según se aclaró más tarde, tiene mucho de común con el mecanismo de trasmisión de la corriente por los iones $H_3O^+$ y $OH^-$, su empleo no resultó aceptable para la mayoría de los electrólitos.

M. Faraday en los años 30 del siglo XIX realizó un avance considerable hacia la idea contemporánea sobre la estructura de las soluciones de los electrólitos. Faraday fue uno

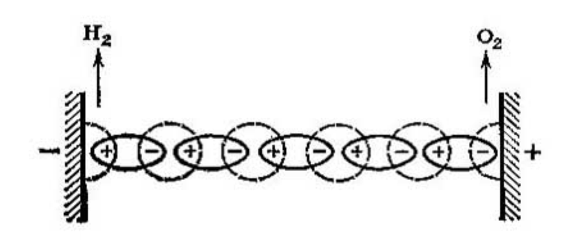



Fig. 2. Mecanismo de conductividad según Grotthuss

de los primeros en señalar la posibilidad de disociarse los electrólitos en iones. Sin embargo, según él, el fenómeno se efectúa sólo bajo influencia de un campo eléctrico. De aquí precisamente proviene el significado literal del término «electrólito», propuesto por Faraday, que, traducido del griego, significa «descomponible por electricidad». Los iones (al pie de la letra «vagabundos» o «peregrinos») que surgen como resultado de tal descomposición, transmiten la corriente a través de la solución al dirigirse hacia los electrodos a consecuencia de la interacción electrostática. Más tarde resultó que la idea de Faraday sobre la formación de los iones por acción del campo eléctrico es exacta para las soluciones de electrólitos débiles a tensiones del campo muy grandes. Por ejemplo, si la tensión del campo es $X \sim \sim 50$ MV/m, la disociación del electrólito débil prácticamente es completa. Pero la disociación parcial o completa del electrólito en la solución también puede efectuarse sin aplicación de campo como lo atestiguan los grupos siguien-

tes de fenómenos descubiertos por diversos investigadores al estudiar soluciones de electrólitos.

*1. Presión osmótica.* Como se deduce de la teoría de las soluciones, en soluciones bastante diluidas la presión osmótica $\pi$ está vinculada a la concentración molar $c$ por la ecuación

$$\pi = cRT \tag{I.1}$$

siendo $R$ la constante gaseosa, $T$, la temperatura absoluta. Para soluciones no electrolíticas, por ejemplo, la del azucar en agua, la ecuación (I.1) se acopla bién a los datos experimentales. Para soluciones de electrólitos, por ejemplo, NaCl, el valor experimental de $\pi$ resulta considerablemente mayor que el calculado por la ecuación (I.1). Para el cálculo formal de este fenómeno se ha introducido el factor isotónico $i$ de Van't-Hoff y la correlación para la presión osmótica en soluciones de electrólitos se anota como

$$\pi = icRT, \tag{I.2}$$

siendo $i > 1$. La comparación de las fórmulas (I.1) y (I.2) sugería que la cantidad total de partículas en las soluciones de electrólitos es mayor que en las de no electrólitos de la misma concentración molar.

*2. Presión de vapor por encima de las soluciones.* Comparada con el disolvente puro, la sustancia disuelta disminuye la presión de vapor ($\Delta p$) del líquido por encima de la solución. En una solución bastante diluida $\Delta p$ puede calcularse conforme a la fórmula

$$\Delta p = \frac{p_0 M_0}{1000} c \tag{I.3}$$

siendo $p_0$ la presión de vapor por encima del disolvente puro, $M_0$ la masa molecular del disolvente.

Lo mismo que en los experimentos respecto a la presión osmótica, los valores experimentales de $\Delta p$ en las soluciones de los electrólitos superan notablemente los calculados según la fórmula (I.3), en tanto que para soluciones de no electrólitos se observa una concordancia de la teoría y la práctica. La suposición de que en la solución de electrólitos haya un mayor número de partículas, o sea, la introducción en la fórmula (I.3) del coeficiente $i > 1$, ha permitido eliminar tal contradicción.

3. *Mediciones crioscópicas y ebullioscópicas.* La adición de la sustancia disuelta produce en la solución una disminución de la temperatura de congelación ($\Delta T_{con}$) y un ascenso de la de ebullición ($\Delta T_{eb}$) comparadas con las del disolvente puro. En soluciones bastante diluidas las magnitudes $\Delta T_{con}$ y $\Delta T_{eb}$ pueden vincularse a la cantidad de partículas disueltas:

$$\Delta T_{con} = \frac{RT_f^2 M_0}{1000 \Delta H_f} c, \qquad (I.4)$$

$$\Delta T_{eb} = \frac{RT_{eb}^2 M_0}{1000 \Delta H_{vap}} c, \qquad (I.5)$$

siendo $T_f$ y $T_{eb}$ las temperaturas de fusión y ebullición del disolvente; $\Delta H_f$ y $\Delta H_{vap}$, los calores latentes de la fusión y de la formación de vapor. Las mediciones de las temperaturas de congelación y ebullición de las soluciones de electrólitos han mostrado que $\Delta T_{con}$ y $\Delta T_{eb}$ superan notablemente tanto las calculadas mediante las fórmulas (I.4) y (I.5) como los datos experimentales para soluciones de no electrólitos de las mismas concentraciones molares.

4. *Efecto térmico de la reacción de neutralización.* El efecto térmico de la reacción de neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte en soluciones diluidas no depende prácticamente de la naturaleza química de los ácidos y las bases. Por ejemplo, para ambas reacciones

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O - \Delta H_1 \qquad (A)$$

$$HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O - \Delta H_2 \qquad (B)$$

las variaciones de entalpía son iguales $\Delta H_1 = \Delta H_2 = 57,3$ kJ/mol (a 20°C), aunque la naturaleza de las sustancias reaccionantes y los productos de reacción sea completamente distinta (a excepción del agua que se obtiene como resultado de ambas reacciones). Al mismo tiempo la noción de disociación de los ácidos y las bases hubiera permitido reducir las reacciones (A) y (B) a un mismo proceso:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad (C)$$

que va acompañado de un efecto térmico totalmente determinado.

5. *Paralelismo entre la acción catalítica de los ácidos y su conductividad.* Cuanto mayor sea la conductividad del ácido de concentración dada, tanto más intenso será el efecto ca-

talítico que ésta ejerce sobre el proceso de hidrólisis de los ésteres. Este paralelismo no podía ser explicado desde el punto de vista de la teoría de Faraday, ya que, conforme a ella, la conductividad está ligada al surgimiento de iones bajo la acción del campo eléctrico mientras que la hidrólisis de los ésteres se estudia en ausencia del mismo. Por otra parte, si admitimos la disociación espontánea de los ácidos, la conductividad de la solución del ácido así como su acción catalítica puedan vincularse a un factor común, la concentración de los iones de hidrógeno.

Los hechos experimentales estudiados han servido de base para la teoría de la disociación electrolítica formulada por S. Arrhenius en 1887.

## 2. Tesis fundamentales de la teoría de Arrhenius

La teoría de Arrhenius incluía las tesis fundamentales siguientes.

1. Las moléculas de ácidos orgánicos e inorgánicos, bases y sales al disolverse se disocian en iones. Por ejemplo:

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-; \quad NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-; \quad CF_3COOH \rightleftharpoons CF_3COO^- + H^+$$

$$K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-}$$

Los iones son partículas cargadas compuestas o bien por átomos aislados, o bien por grupos atómicos. Se suponía que los iones en las soluciones se comportan como las moléculas de un gas ideal, o sea, no reaccionan entre sí. La teoría de Arrhenius no estudiaba las causas físicas que conducen a la disociación de los electrólitos, ni prestaba atención por qué las partículas cargadas, sobre las que también debían actuar las leyes de la electrostática, en las soluciones no reaccionan entre sí.

2. La disociación de las moléculas en iones no es completa, o sea, no todas las moléculas del electrólito se desintegran en iones, sino solamente cierta fracción de ellas ($\alpha$) llamada *grado de disociación*; la porción de moléculas igual a $(1 - \alpha)$ queda no disociada. Por lo tanto, si al disociarse una sóla molécula del electrólito, se forman $\nu$ iones, su concentración en la solución resulta igual a $\nu\alpha c$, y la de moléculas no disociadas es $(1 - \alpha)c$. Por consiguiente, la concentración molar total de las partículas en la solución

será $(1-\alpha)c+\nu\alpha c=c[1+\alpha(\nu-1)]$. La expresión $[1+\alpha(\nu-1)]$ muestra las veces que aumenta la concentración molar total de las partículas en la solución a costa de la disociación del electrólito, es decir, equivale en su sentido físico al coeficiente isotónico de Van't-Hoff. Por lo que, según la teoría de Arrhenius

$$i=1+\alpha(\nu-1). \tag{I.6}$$

Ya que $\nu>1$, y $\alpha>0$, $i>1$ y la ecuación (I.6) permite dar una explicación lógica de los datos experimentales acerca de la presión osmótica, la variación de la presión de vapor por encima de las soluciones y también la disminución de la temperatura de congelación y el ascenso de la temperatura de ebullición en las soluciones de los electrólitos.

3. Empleemos la ley de acción de las masas para el proceso de disociación electrolítica. Así, si como resnltado de la disociación de la molécula del electrólito MA se obtiene un catión y un anión $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$, entonces

$$[MA]=c(1-\alpha);\ [M^+]=[A^-]=\alpha c$$

y según la teoría de Arrhenius obtendremoc la siguiento expresión para la constante de disociación electrolítica

$$K=\frac{[M^+][A^-]}{[MA]}=\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \tag{I.7}$$

Como la magnitud inversa de la concentración molar $V=1/c$ se denomina dilución, la ecuación (I.7) u otra análoga con la sustitución $c=1/V$ se denomina *ley de dilución de Ostwald.*

Según la teoría de Arrhenius la magnitud $K$ es constante para el electrólito dado. Por lo que mediante la ecuación (I.7) se puede calcular el grado de disociación en dependencia de la concentración del electrólito. Al resolver la ecuación de segundo grado y teniendo en cuenta que $\alpha>0$, obtendremos

$$\alpha=(\sqrt{K^2+4Kc}-K)/2c. \tag{I.8}$$

Como se deduce de la ecuación (I.8), si $c\to 0$ o si $K\to\infty$, $\alpha\to 1$, es decir, el electrólito se disocia por completo. Por otra parte, si las constantes de disociación son pequeñas y las concentraciones del electrólito no son muy bajas, cuando $K^2 \ll 4Kc$,

$$\alpha\approx\sqrt{K/c}. \tag{I.9}$$

Las correlaciones (I.7) — (I.9) son aplicables solamente para las soluciones de electrólitos simétricos binarios, en los cuales una molécula del electrólito produce un catión y un anión. Si el electrólito es de un tipo de valencia asimétrico o se tiene una mezcla de electrólitos, las correlaciones matemáticas, que describen la ley de acción de las masas, conforme a la teoría de Arrhenius, y las consecuencias que de ella se deducen son más complicadas.

La teoría de Arrhenius ha permitido interpretar fácilmente cualesquiera fenómenos, relacionados con los equilibrios iónicos, y, por lo tanto, ha constituido el fundamento de los análisis cuantitativo y cualitativo.

## 3. Equilibrios iónicos en las soluciones de electrólitos

Basándose en la teoría de Arrhenius se formuló la primera teoría de ácidos y bases, conforme a la cual un ácido (HA) es un compuesto que se disocia en iones hidrógeno y un residuo ácido:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

y una base (MOH) es un compuesto que se disocia en cationes de metal y aniones hidroxilo:

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$

Así pues, la reacción de neutralización siempre se reduce a la interacción de los iones $H^+$ y $OH^-$ y en soluciones diluidas de ácidos y bases fuertes ha de caracterizarse por la constancia del efecto térmico independientemente de la naturaleza del ácido y la base. La teoría de Arrhenius ha sido ampliamente aplicada para interpretar diferentes equilibrios ácido-base. Para los procesos de disociación del ácido HA y de la base MOH la ley de dilución de Ostwald puede formularse como (I.7), donde $K$ significa la llamada constante de disociación aparente del ácido ($K_A$) o las de la base ($K_B$), respectivamente:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \qquad (I.10)$$

$$K_B = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \qquad (I.11)$$

Ya que $[H^+] = \alpha c$ y $[OH^-] = \alpha c$, utilizando la ecuación (I.8), tendremos

$$[H^+] = \frac{\sqrt{K_A^2 + 4K_A c} - K_A}{2}, \qquad (I.12)$$

$$[OH^-] = \frac{\sqrt{K_B^2 + 4K_B c} - K_B}{2}. \qquad (I.13)$$

Si $K_A^2 \ll 4K_A c$ o $K_B^2 \ll 4K_B c$, o sea, si $K_A$ y $K_B$ son pequeñas y $c$ no son excesivamente pequeñas

$$[H^+] \approx \sqrt{K_A c}, \qquad (I.14)$$

$$[OH^-] \approx \sqrt{K_B c}. \qquad (I.15)$$

El logaritmo de concentración de los iones hidrógeno tomado con signo inverso, se denomina el pH de la solución (S. Sörensen):

$$pH = -\log [H^+]. \qquad (I.16)$$

Correspondientemente se han introducido los índices de disociación de los ácidos y las bases:

$$pK_A = -\log K_A. \qquad (I.17)$$

$$pK_B = -\log K_B. \qquad (I.18)$$

La aplicación de la teoría de Arrhenius al agua, que pertenece al grupo de electrólitos muy débiles y se disocia conforme a la ecuación $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, permite escribir

$$K' = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \qquad (I.19)$$

Ya que para el agua $\alpha \ll 1$ y $[H_2O]$ es prácticamente constante, obtendremos

$$K_w = [H^+][OH^-] = K'[H_2O] = c^2\alpha^2, \qquad (I.20)$$

donde la constante $K_w$, que depende de la temperatura, se denomina producto iónico del agua. A continuación se exponen las magnitudes $pK_w = -\log K_w$ a diferentes temperaturas:

| $t$ °C . . . | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\log K_w$ | $14{,}943_5$ | $14{,}534_9$ | $14{,}166_8$ | $13{,}996_5$ | $13{,}833_0$ | $13{,}534_8$ | $13{,}261_7$ | $13{,}017_1$ |

A 20—25°C se toma $pK_w \approx 14$ en primera aproximación. Partiendo de la dependencia de $pK_w$ en función de la tem-

peratura y utilizando la ecuación de la isocora de la reacción se puede calcular el efecto térmico de la disociación del agua, que es igual a 57,3 kJ/mol a 20°C. Esta magnitud prácticamente coincide con el calor de neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte en soluciones acuosas, hallado experimentalmente, ya que la reacción que ocurre en tal caso es inversa al proceso de disociación del agua.

Las sales formadas por ácidos débiles o (y) por bases débiles, se someten a hidrólisis en soluciones acuosas. Para una sal de ácido débil y base fuerte la reacción de hidrólisis se verifica conforme a la ecuación $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ y se caracteriza por la constante de hidrólisis

$$K_h = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}, \qquad (I.21)$$

ya que $[H_2O] = \text{const}$. Utilizando las ecuaciones (I.10) y (I.20), podremos escribir

$$K_h = K_w/K_A. \qquad (I.22)$$

La ecuación (I.22) muestra que la constante de hidrólisis es tanto mayor, cuanto más débil es el ácido. Si designamos la porción de los iones, que se exponen a hidrólisis por $\nu$ (grado de hidrólisis), $[A^-] = c\,(1 - \nu)$; $[OH^-] = [HA] = c\nu$ y

$$K_h = \nu^2 c/(1 - \nu). \qquad (I.23)$$

Por lo tanto,

$$[OH^-] = c\nu = \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 4K_h c}}{2} = \frac{-K_w + \sqrt{K_w^2 + 4K_w K_A c}}{2K_A}. \qquad (I.24)$$

Si la concentración de la sal es muy baja, cuando $K_w \gg K_A c$,

$$\sqrt{K_w^2 + 4K_w K_A c} \approx K_w \left(1 + \frac{2K_A c}{K_w}\right) \quad \text{y} \quad [OH^-] \approx c,$$

o sea, la hidrólisis es completa. Pueden obtenerse correlaciones análogas también para la hidrólisis de la sal de un ácido fuerte y una base débil, cuando la ecuación de la hidrólisis es

$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$$

y la constante de hidrólisis

$$K_h = \frac{[MOH][H^+]}{[M^+]} = \frac{K_w}{K_B}. \qquad (I.25)$$

Por cuanto $K_w$ depende considerablemente de la temperatura, al elevarse ésta, aumentan considerablemente las constantes y el grado de hidrólisis.

Con ayuda de la teoría de Arrhenius pueden calcularse las curvas de neutralización que caracterizan la variación del pH de la solución durante la neutralización del ácido o de la base. Examinemos las curvas de neutralización de una solución tampón o amortiguadora constituida por un ácido débil HA y su sal con una base fuerte. La acción amortiguadora de esta solución es debida a que los iones hidrógeno adicionados se unen a los aniones de la sal, y los iones hidróxilo adicionados se eliminan a costa de la neutralización de las moléculas no disociadas del ácido $OH^- + HA \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons H_2O + A^-$. En caso de existir cierta correlación entre las concentraciones de la sal y del ácido, el pH del sistema al añadir el ácido o la base, varía insignificantemente.

La solución tampón puede prepararse añadiendo la base MOH a la solución del ácido débil HA. Supongamos que la concentración inicial del HA es igual a $a$, la cantidad de la base MOH añadida a la solución es igual a $b$. La sal MA que se forme, estará totalmente disociada, y siempre corresponde a la igualdad

$$a = [HA] + [A^-] \qquad (I.26)$$

Según la condición de la electroneutralidad de la solución

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

o

$$b + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \qquad (I.27)$$

Ya que la constante de disociación del ácido

$$K_A = [H^+][A^-]/[HA], \qquad (I.28)$$

sustituyendo en (I.28) la expresión para [HA] de (I.26) obtendremos

$$[A^-] = aK_A/(K_A + [H^+]). \qquad (I.29)$$

De las ecuaciones (I.29), (I.27) y de la igualdad $[OH^-] =$ $= K_w/[H^+]$ se deduce que

$$b = \frac{aK_A}{K_A + [H^+]} - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}. \qquad (I.30)$$

Utilizando la determinación $pH = -\log [H^+]$, de la ecuación (I.30) tenemos

$$\beta = \frac{db}{d\,(pH)} = 2{,}303 \left\{ \frac{aK_A [H^+]}{(K_A + [H^+])^2} + [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} \right\}, \qquad (I.31)$$

siendo $\beta$ la capacidad amortiguadora del sistema que muestra qué cantidad de base fuerte es indispensable añadir para variar en una unidad el pH del sistema. En la zona de la acción amortiguadora más efectiva resulta acertada la ecuación más simple:

$$\beta = 2{,}303 \frac{aK_A [H^+]}{(K_A + [H^+])^2}, \qquad (I.32)$$

de la cual se deduce que la capacidad amortiguadora es proporcional a la concentración general de la solución. Puede hallarse el valor del pH, para el cual es máxima la capacidad amortiguadora, diferenciando la ecuación (I.31) respecto al pH e igualando el resultado a cero

$$\frac{d^2b}{d\,(pH)^2} = (2,\ 303)^2\, aK_A \left\{ \frac{2\,[H^+]^2}{(K_A + [H^+])^3} - \frac{[H^+]}{(K_A + [H^+])^2} \right\} = 0 \qquad (I.33)$$

De donde es evidente que la capacidad amortiguadora es máxima si $K_A = [H^+]$ o $pK_A = pH$. En este caso

$$\beta = \frac{2{,}303}{4} a. \qquad (I.34)$$

Se obtiene la igualdad $pH = pK_A$ si las cantidades del ácido y de la sal son iguales.

Basándose en la teoría de Arrhenius se ha formulado la noción de producto de solubilidad $L_s$ para compuestos difícilmente solubles del tipo $M_{\nu+}\, A_{\nu-}$:

$$L_s = [M^{z+}]^{\nu+} [A^{z-}]^{\nu-} \qquad (I.35)$$

y se ha explicado la disminución de la solubilidad al añadir a la solución compuestos con ion común a $M_{\nu+}\, A_{\nu-}$. Algunas veces se altera esta regla a causa de la formación de compuestos complejos. Así, la solubilidad del cianuro de plata AgCN aumenta con la presencia del exceso de cianuro de potasio, ya que en tal caso se forma el ion $Ag(CN)_2^-$ y se establece la igualdad:

$$Ag\,(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

En el caso general la reacción de formación del complejo puede representarse

$$qM^{z+} + rA^{y-} \rightleftharpoons M_qA_r^{qz+ + ry-}$$

e introducir la constante de estabilidad del complejo $M_qA_r^{qz+ + ry-}$:

$$K_i = \frac{[M_qA_r^{qz+ + ry-}]}{[M^{z+}]^q\,[A^{y-}]^r}\,. \qquad (I.36)$$

Con frecuencia la formación del complejo transcurre escalonadamente:

$$M^{z+} + A^{y-} \rightleftharpoons MA^{z+ + y-}$$

$$MA^{z+ + y-} + A^{y-} \rightleftharpoons MA_2^{z+ + 2y-}, \text{ etc.}$$

en cuyo caso cada una de las etapas puede caracterizarse por su constante de estabilidad.

Existe un grupo de compuestos denominados electrólitos anfóteros o anfólitos cuyas moléculas contienen grupos ácidos y bases. Un ejemplo clásico de los mismos son los aminoácidos de la serie grasa $NH_2RCOOH$. En solución acuosa de aminoácidos a consecuencia de la ionización interna se forman iones anfólitos (iones dobles o dipolares):

$$NH_2RCOOH \rightleftharpoons {}^+NH_3RCOO^-$$

Si se añade a la solución de un aminoácido un ácido fuerte se produce la reacción

$${}^+NH_3RCOO^- + H^+ \rightleftharpoons {}^+NH_3RCOOH$$

y al añadir una base fuerte tiene lugar la reacción

$${}^+NH_3RCOO^- + OH^- \rightleftharpoons NH_2RCOO^- + H_2O$$

De donde las propiedades básicas del aminoácido se condicionan al grupo $-COO^-$, y las ácidas, al grupo $-NH_3^+$.

Designemos el ión anfólito como $RH^{\pm}$; el catión que se forma en la solución ácida, — $RH_2^+$, y el anión que se forma en la solución básica, — $R^-$. Se facilita la tarea si se consideran los equilibrios iónicos en las soluciones de anfólitos desde el punto de vista de la disociación consecutiva del ácido dibásico $RH_2^+$:

$$RH_2^+ \rightleftharpoons H^+ + RH^{\pm}; \quad RH^{\pm} \rightleftharpoons H^+ + R^-$$

y se caracterizan estas dos etapas por las correspondientes constantes de disociación:

$$K_1=[H^+][RH^{\pm}]/[RH_2^+]; \quad K_2=[H^+][R^-]/[RH^{\pm}]. \qquad (I.37)$$

Según la condición de electroneutralidad

$$[H^+]+[RH_2^+]=[R^-]+[OH^-] \qquad (I.38)$$

(los iones $OH^-$ siempre están presentes en la solución junto con los iones $H^+$). Sustituyendo $[RH_2^+]$ y $[R^-]$ de las ecuaciones (I.37) en la ecuación (I.38) obtendremos

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_1K_2[RH^{\pm}]+K_1K_w}{K_1+[RH^{\pm}]}}. \qquad (I.39)$$

Si $[RH_2^+]=[R^-]$, el anfólito está en su punto isoeléctrico. Además, conforme a (I.37)

$$[H^+]^2=K_1K_2, \quad o\ [H^+]=\sqrt{K_1K_2}, \qquad (I.40)$$

o sea, el pH de la solución en el punto isoeléctrico puede calcularse conforme a la ecuación

$$pH=\frac{1}{2}pK_1+\frac{1}{2}pK_2. \qquad (I.41)$$

## 4. Deficiencias de la teoría clásica de disociación electrolítica

A la par de los aspectos positivos estudiados la teoría de Arrhenius adolecía de dos deficiencias considerables. La primera era consecuencia de que dicha teoría no tomaba en cuenta la interacción de los iones con los dipolos del agua o de otro disolvente, o sea, la interacción ion — dipolo. Y es precisamente esa interacción, como se demostrará más adelante, la base física de la formación de los iones en la solución al disolverse el electrólito. Por lo tanto, no se podía explicar el proceso de la formación de los iones y la estabilidad de los sistemas iónicos. Además la teoría de Arrhenius dejaba sin resolver la cuestión de las causas de la disociación electrolítica.

El no tener en cuenta la interacción ion — ion originaba la otra deficiencia de esa teoría. Los iones se consideraban como partículas de un gas ideal, y por consiguiente, no se tomaba en cuenta la interacción de atracción de los cationes y los aniones y la interacción de repulsión de los iones con

carga del mismo signo, condicionadas a las fuerzas de Coulomb. El marginar la interacción ion — ion, completamente incomprensible desde el punto de vista físico, conducía a alteración de las correlaciones cuantitativas de la teoría de Arrhenius. Por ejemplo, la revisión rigurosa de la ecuación (1.7) mostraba que la constante de disociación $K$ no es permanente, sino que varía al variar la concentración del electrólito. Este efecto se revela con mayor claridad en soluciones de electrólitos fuertes, cuyo grado de disociación verdadera $\alpha$ se aproxima a la unidad (la llamada «anomalía de electrólitos fuertes»). Pero incluso en las soluciones de ácido acético débil la dependencia de $K$ en función de la concentración de $CH_3COOH$ supera notablemente los posibles errores de mediciones. A continuación se exponen las constantes de disociación $K$ para soluciones acuosas de KCl y de $CH_3COOH$ a 25°C:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c_{KCl}$, mol/l . . . . . . . . . . . . | 0,0001 | 0,001 | 0,01 | 0,1 |
| $K_{KCl}$, mol/l . . . . . . . . . . . . | 0,0128 | 0,0456 | 0,1510 | 0,5349 |
| $c_{CH_3COOH}$, mol/l . . . . . . . . . . | 0,001 | 0,02 | 0,1 | 0,2 |
| $K_{CH_3COOH}\cdot 10^5$, mol/l . . . . . . . | 1,751 | 1,740 | 1,700 | 1,653 |

La alteración de las correlaciones cuantitativas de la teoría de Arrhenius por menospreciar la interacción ion — ion también se revela en que los diferentes métodos de determinación del grado de disociación $\alpha$ dan datos que no coinciden. Así, $\alpha$ puede calcularse por la ecuación (I.6), si se conoce el coeficiente isotónico de Van't-Hoff. Luego, ya que la conductividad de la solución depende de la concentración de iones libres y, por consiguiente, del grado de disociación, $\alpha$ puede determinarse por la medición de la conductividad, y finalmente, como se deduce de la termodinámica química, la diferencia de potenciales en los extremos del circuito electroquímico en equilibrio, está ligada a la concentración de los iones que participan en el establecimiento del equilibrio electroquímico. Por eso en ciertos casos el grado de disociación $\alpha$ podría calcularse por las mediciones de la diferencia de potenciales del circuito correspondiente. Las diferencias de los valores de $\alpha$ calculados por los tres métodos mencionados, resultan bastante considerables, particularmente para las soluciones de electrólitos fuertes. Para las soluciones concentradas de electrólitos fuertes el último método conduce de vez en cuando a valores de $\alpha > 1$ que carecen de sentido físico.

Ese menosprecio de la interacción de las partículas de la sustancia disuelta entre sí y con las moléculas del disolvente ha sido el objetivo principal de las críticas hechas a la teoría de Arrhenius. Particularmente, refutando a S. Arrhenius y a J. Van't-Hoff que estudiaban las soluciones como mezclas mecánicas de moléculas de agua y moléculas e iones del electrólito, D. I. Mendeléiev hablaba de la interacción química entre el soluto y el disolvente, a costa de la cual se forman «compuestos líquidos inestables en estado de disociación». Los intentos de tomar en cuenta cualitativamente las interacciones ion — dipolo e ion — ion, condujeron a enunciar las teorías modernas de las soluciones de electrólitos.

Si se introduce en la solución gran exceso de electrólito extraño (el llamado fondo) que no participa directamente en equilibrios iónicos, las correlaciones fundamentales de la teoría de Arrhenius se confirman con un buen grado de aproximación. El método de introducción de exceso de electrólito indiferente lo propuso J. Brönsted y se ha denominado método del medio iónico constante.

*Capitulo II.*

# INTERACCIÓN ION—DIPOLO EN LAS SOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS

## 1. Mecanismos de formación de las soluciones de electrólitos

Con el término «disociación electrolítica» se designa la formación de iones en la solución al descomponerse las moléculas neutras del soluto. Sin embargo, de hecho los iones frecuentemente existen ya antes de la disolución*. Así, por ejemplo, el cloruro de sodio sólido es un cristal constituido por iones $Na^+$ y $Cl^-$. Al disolverse el NaCl se produce la destrucción del cristal por interacción de los iones con los dipolos del disolvente. Para demostrarlo, es necesario calcular la energía indispensable para destruir la red cristalina y compararla con la energía de solvatación, o sea, con el

* Las sustancias, que contienen iones en estado inicial algunas veces se denominan ionóforos.

aumento de energía debido a la interacción de los iones con el disolvente. Si estas energías son del mismo orden, puede considerarse correcta la deducción de que se destruye la red cristalina de la sal a causa de la interacción ion — dipolo.

En una serie de casos la solución del electrólito realmente se produce al disolverse una sustancia compuesta de moléculas neutras*. Así, por ejemplo, al disolver cloruro de hidrógeno gaseoso en agua, se obtiene una solución de electrólito fuerte, del ácido clorhídrico. Sin embargo en este caso tampoco es una disociación de las moléculas HCl sino todo se limita a la interacción química con las moléculas de agua

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

cuando el protón se traslada de la molécula HCl a la molécula $H_2O$ formando ion hidronio. Además, los iones $H_3O^+$ y $Cl^-$ formados entran en interacción ion — dipolo con las moléculas de agua en exceso. Así pues, al formarse la solución de ácido clorhídrico, la energía indispensable para romper el enlace químico H—Cl (igual a 432 kJ/mol), se compensa con la de enlace del protón con la molécula del agua en el ion hidronio y la de hidratación de los iones $H_3O^+$ y $Cl^-$.

Estos son los dos mecanismos fundamentales de la formación de las soluciones de electrólitos.

## 2. Energía de la red cristalina

La energía de la red cristalina es el trabajo que se precisa para destruir ésta, o sea, para alejar los iones que la componen a una distancia infinitamente grande en el vacío. La energía de la red cristalina se calcula para un mol de la sustancia a investigar. Para valorar esta energía utilicemos el método de modelos propuesto por M. Born. Tomemos los dos iones de cargas opuestas que componen una red cristalina dada, con cargas absolutas $z_1 e_0$ y $z_2 e_0$ que se encuentren a una distancia $r$ entre sí. La fuerza de atracción entre esos iones puede determinarse por la ley de Coulomb:

$$F_{cl} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}, \qquad \text{(II.1)}$$

* Las sustancias que forman iones solamente al disolverse se llaman ionógenos.

siendo $\varepsilon_0$ la constante dieléctrica del vacío ($\varepsilon_0 = 0{,}88542 \times \times 10^{-11}$ F/m). Podemos suponer que el primer ion está fijo en la posición $r = 0$, y la fuerza $F_{el}$ actúa sobre el segundo ion en la dirección del primero (fig. 3). Ya que la dirección de la fuerza $F_{el}$ es contraria a la del eje $r$, entonces $F_{el} < 0$. Simultáneamente sobre los iones actúa la

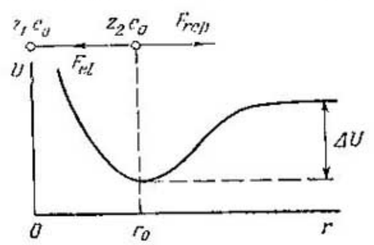



**Fig. 3. Para calcular las energías de interacción entre dos iones**

fuerza de repulsión $F_{rep}$, acondicionada por la interacción de las capas electrónicas y la que no permite a los iones aproximarse infinitamente cerca.

Supongamos que la fuerza $F_{rep}$ también se aplica al segundo ion (fig. 3). Como la dirección de esa fuerza coincide con el sentido del eje $r$, $F_{rep} > 0$. La fuerza $F_{rep}$ puede representarse por la fórmula

$$F_{rep} = \frac{B}{r^{n+1}}, \qquad \text{(II.2)}$$

donde $B$ y $n$ son constantes, y $n > 1$. De este modo, la fuerza sumaria de interacción de los iones será

$$F = F_{el} + F_{rep} = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}}. \qquad \text{(II.3)}$$

Conforme a la definición tendremos que $F = -dU/dr$, siendo $U$ la energía potencial del sistema. Por eso, integrando la magnitud $F$ a partir de la distancia de equilibrio ($r_0$) entre los iones en la red cristalina hasta $r = \infty$, se puede hallar la variación de la energía potencial $\Delta U$, que corresponde al alejamiento de los dos iones dados a una distancia infinitamente grande (fig. 3):

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} \left( -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} - \frac{B}{n r_0^n}. \qquad \text{(II.4)}$$

La constante $B$ puede calcularse por la ecuación (II.3), ya que en estado de equilibrio, cuando $r = r_0$, $F = 0$. Por consiguiente,

$$B = z_1 z_2 e_0^2 r^{n-1} / 4\pi\varepsilon_0$$

y la ecuación (II.4) puede reescribirse

$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \qquad \text{(II.5)}$$

La fórmula (II.5) corresponde a un par de iones. Para pasar a la energía de la red cristalina que se calcula para un mol de la sustancia, es indispensable multiplicar $\Delta U$ por el número de Avogadro $N_A$ y tener en cuenta la interacción entre todos los iones. Esta se determina por la posición de los iones uno respecto a otro en el seno de la red. La última corrección equivale a introducir un multiplicador complementario, $A$, la constante de Madelung, que se calcula como la suma de la serie y depende del tipo de red cristalina. Por ejemplo, para el cloruro de sodio

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \ldots = 1{,}7476.$$

De modo que el modelo de Born para la energía de la red cristalina conduce a la fórmula

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \qquad \text{(II.6)}$$

El análisis roentgenoestructural permite determinar la geometría de los cristales y los parámetros $A$ y $r_0$. La constante $n$ generalmente se calcula partiendo de los datos de compresibilidad de los cristales según la fórmula

$$n = 1 + 18 r_0^4 / \beta A e_0^2, \qquad \text{(II.7)}$$

siendo $\beta$ el coeficiente de compresibilidad. Para NaCl se ha obtenido $n = 7{,}5$, para otras sales el valor de $n$ oscila en los límites de 5 a 12.

El cálculo según la fórmula (II.6) muestra que para el cloruro de sodio la energía de la red cristalina es

$$\Delta G_{NaCl} = \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}7476\,(1{,}6022 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}88542 \cdot 10^{-11}\,(0{,}95 + 1{,}81) \cdot 10^{-10}} \times$$

$$\times \left(1 - \frac{1}{7{,}5}\right) = 7{,}624 \cdot 10^5 \text{ J/mol} \simeq 762 \text{ kJ/mol}.$$

Para otras sales también se obtienen valores notables.

Para valorar la precisión de la fórmula (II.6) resulta interesante comparar $\Delta G_{NaCl}$ con la variación de entalpía $\Delta H_{NaCl}$ durante la destrucción de la red cristalina de cloruro de sodio. La magnitud $\Delta H_{NaCl}$ puede determinarse con ayuda del siguiente ciclo termodinámico:

$NaCl_{(cr)} \xrightarrow{\Delta H_{NaCl}} Na^{+}_{(gas)} + Cl^{-}_{(gas)}$

$+\bar{e}$ $\Delta H_1$ — $-\bar{e}$ $\Delta H_2$

$\Delta H_5$ — $Na_{(gas)}$ — $Cl_{(gas)}$

$\Delta H_3$ — $\Delta H_4$

$Na_{(sól)} + 1/2\, Cl_2$

El valor de $\Delta H_1$ en la primera aproximación puede equivaler al potencial de ionización del sodio tomado con signo contrario. La variación de entalpía $\Delta H_2$ también se determina aproximadamente por la afinidad hacia el electrón del átomo de cloro. La magnitud $\Delta H_3$ corresponde al efecto térmico durante la condensación del sodio gaseoso, y $\Delta H_4$ corresponde al efecto térmico durante la recombinación de los átomos de cloro. Y, por fin, $\Delta H_5$ es igual al efecto térmico durante la combustión del sodio metálico en la atmósfera del cloro gaseoso. Experimentalmente se ha hallado, que $\Delta H_1 = -496$; $\Delta H_2 = 365$; $\Delta H_3 = 109$; $\Delta H_4 = -121$; $\Delta H_5 = -411$ kJ/mol. Como dentro de un ciclo termodinámico cerrado según la ley de Hess $\sum_i \Delta H_i = 0$, tendremos

$$\Delta H_{NaCl} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ kJ/mol.}$$

Teniendo en cuenta los datos de capacidad calorífica del cloruro de sodio, puede calcularse el producto $T\Delta S$, que a 25°C es aproximadamente de 15 kJ/mol. Así pues, para la energía de la red cristalina de NaCl obtenemos $\Delta G_{NaCl} = 757$ kJ/mol, lo que concuerda con el valor calculado por la fórmula (II.6). En la tabla 1 se exponen los datos de variación de entalpía al destruir las redes cristalinas de una serie de haluros de metales alcalinos.

Pues la formación de los iones al destruirse la red cristalina entraña el consumo de una gran energía. Si ésta no se compensara con la de solvatación, el grado de disociación prác-

*Tabla 1*

ΔH DE LAS REDES CRISTALINAS DE HALUROS DE METALES ALCALINOS A 25°C

| Catión | ΔH, kJ/mol | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $F^-$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ |
| $Na^+$ | 911 | 772 | 741 | — |
| $K^+$ | 810 | 702 | 678 | 637 |
| $Rb^+$ | 780 | — | 658 | 621 |
| $Cs^+$ | 744 | — | — | 604 |

ticamente equivaldría a cero. La constante de disociación de NaCl en solución acuosa sería en tal caso

$$K = c_{H_2O} \exp\left(-\frac{\Delta G_{NaCl}}{RT}\right) \cong$$

$$\cong \frac{1000}{18} \exp\left(-\frac{744 \cdot 1000}{8{,}315 \cdot 298}\right) \approx 10^{-128{,}8} \text{ mol/l}$$

y, por consiguiente, conforme a la fórmula (I.9), el grado de disociación para una solución $0{,}01M$

$$\alpha \approx \sqrt{K/c} = \sqrt{10^{-128{,}8} \cdot 10^2} \approx 10^{-63{,}4}.$$

Este resultado demuestra que las objeciones de los adversarios de la teoría de Arrhenius que menosprecia la interacción ion—dipolo son completamente fundadas.

### 3. Energía de solvatación

La energía de solvatación es la ganancia de energía que se produce al trasladar un mol de iones estudiados del vacío al disolvente dado. Además se supone, que dicha ganancia no incluye interacción electrostática entre iones, que ya se revelaría al introducir en el disolvente el segundo ion y cada uno de los siguientes. Para evitar esta complicación debe mantenerse electroneutral la solución, o sea, hay que introducir en ella la cantidad correspondiente de iones de signo contrario, y eliminar la interacción atrayente entre cationes y aniones con dilución suficiente (teóricamente infinita) de la solución.

El modelo más sencillo para calcular la energía de solvatación es el propuesto por M. Born. Según este modelo el

ion se considera como una bolita cargada de radio $r_i$, y el disolvente, como un medio homogéneo continuo con la constante dieléctrica $\varepsilon$. El proceso de transporte de la bolita cargada del vacío al medio se divide en tres etapas: 1) descarga de la bolita en el vacío; 2) transporte de la bolita sin carga del vacío al disolvente y 3) carga de la bolita en el medio (fig. 4). Además se presupone que el trabajo en la segunda etapa $W_2 = 0$, y para calcular el trabajo en las

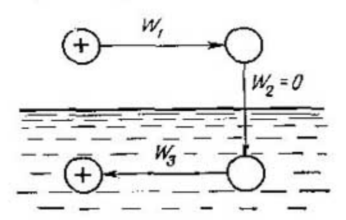



Fig. 4. Esquema para calcular la energía de solvatación del ion conforme al modelo de Born

etapas 1 y 3 ($W_1$ y $W_3$) se aplican las leyes fundamentales de la electrostática. Conforme a la ley de Coulomb, la fuerza de interacción de las cargas $q_1$ y $q_2$ (teniendo en cuenta el signo), que se encuentran dentro de un medio con la constante dieléctrica $\varepsilon$ a distancia $r$, es igual a

$$F = q_1q_2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2. \qquad \text{(II.8)}$$

Por lo que la intensidad $X$ del campo, o sea, la fuerza que actúa sobre la carga $+1$ que se encuentra en el medio a distancia $r$ de la carga $q$, es

$$X = q/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2. \qquad \text{(II.9)}$$

Como la intensidad del campo está relacionada con el potencial eléctrico $\varphi$ por la fórmula general $X = -d\varphi/dr$, tenemos que para el potencial en la superficie de una esfera con radio $r_i$

$$\varphi = -\int_{\infty}^{r_i} X\,dr = -\int_{\infty}^{r_i} \frac{q\,dr}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r_i}, \qquad \text{(II.10)}$$

donde el límite inferior de integración corresponde a la elección del potencial cero a una distancia infinitamente

grande de la esfera estudiada. De la ecuación (II.10) se deduce la siguiente fórmula para el trabajo de carga de la esfera:

$$W = \int_0^q \varphi\, dq = \int_0^q \frac{q\, dq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r_i} = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon r_i}. \qquad \text{(II.11)}$$

Conforme a la fórmula (II.11) para los trabajos $W_1$ y $W_3$ obtenemos las expresiones:

$$W_1 = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \quad y \quad W_3 = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon r_i},$$

siendo $z_i\, e_0$ la carga del ion.

Teniendo en cuenta que la energía libre de solvatación es $\Delta G_s = N_A \sum_i W_i$, deducimos la siguiente fórmula fundamental del modelo de Born:

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \qquad \text{(II.12)}$$

Si empleamos la ecuación de Gibbs—Helmholtz, según la cual

$$\Delta H = \Delta G - T\frac{d(\Delta G)}{dT}, \qquad \text{(II.13)}$$

de la ecuación (II.12) también se puede obtener la expresión para la entalpía de solvatación:

$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2}\frac{d\varepsilon}{dT}\right). \qquad \text{(II.14)}$$

La ecuación (II.14) se llama de Born—Bjerrum. Los resultados de los cálculos conforme a las fórmulas (II.12) y (II.14) para la hidratación de cationes de metales alcalinos y aniones de halógenos se exponen en la tabla 2.

Las energías de hidratación calculadas a partir del modelo de Born son bastante considerables y pueden asegurar hasta cierto grado la destrucción de la red cristalina durante la formación de soluciones de electrólitos. Tal es la deducción cualitativa más importante de la teoría de Born, la cual demuestra que la solvatación de los iones es la causa principal de la formación y estabilidad de las soluciones de electrólitos. También podemos llegar a esta deducción sin los cálculos, comparando las fórmulas (II.6) y (II.12).

Si en estas fórmulas menospreciamos $1/n$ y $1/\varepsilon$ en comparación con la unidad, y suponemos $z_1 = z_2$, $A \approx 2$ y $r_i \approx r_0/2$, la energía de solvatación de un ion resultará igual a la mitad de la red cristalina. Es decir, la energía de solvatación de dos iones, catión y anión, compensa precisamente la energía de destrucción de la red cristalina.

Para comprobar cualitativamente la teoría de solvatación de Born resulta idóneo el procedimiento siguiente. Se suman las entalpías de hidratación del catión y del anión

*Tabla 2*

ENERGÍAS Y ENTALPÍAS DE HIDRATACIÓN LIBRES CALCULADAS A BASE DEL MODELO DE BORN A 25°C

| Ion | $r_i$ (según Pauling), Å | $-\Delta G_s$, kJ/mol | $-\Delta H_s$, kJ/mol |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0,60 | 1143 | 1163 |
| $Na^+$ | 0,95 | 722 | 734 |
| $K^+$ | 1,33 | 515 | 524 |
| $Rb^+$ | 1,48 | 463 | 471 |
| $Cs^+$ | 1,69 | 406 | 412 |
| $F^-$ | 1,36 | 504 | 513 |
| $Cl^-$ | 1,81 | 379 | 386 |
| $Br^-$ | 1,95 | 352 | 358 |
| $I^-$ | 2,16 | 317 | 323 |

expuestas en la tabla 2, y se compara el valor obtenido con el efecto térmico de solvatación de la sal correspondiente, calculado de acuerdo al ciclo termodinámico. Por ejemplo, para el cloruro de sodio

$$\begin{array}{ccccc} NaCl_{(cr)} & \xrightarrow{\Delta H_{NaCl}} & Na^+_{(gas)} & + & Cl^-_{(gas)} \\ \uparrow -\Delta H_{disol} & & \downarrow \Delta H_s^+ & & \downarrow \Delta H_s^- \\ & & Na^+_{(aq)} & + & Cl^-_{(aq)} \end{array}$$

siendo $\Delta H_{disol}$ el efecto calorífico de disolución, extrapolado a una solución infinitamente diluida de la sal. De este ciclo obtenemos para el efecto térmico de solvatación de cloruro de sodio

$$\Delta H_s^{(NaCl)} = \Delta H_s^+ + \Delta H_s^- = \Delta H_{disol} - \Delta H_{NaCl} = 4 - 772 = -768 \text{ kJ/mol}.$$

También se puede calcular de modo análogo $\Delta H_s$ para otras sales. Los valores de $\Delta H_s$ experimentales y calculados según Born para los cloruros de metales alcalinos se comparan en la tabla 3.

Los valores de $\Delta H_s^{(sal)}$ calculados según Born exceden notablemente los experimentales, lo que indica el carácter bastante aproximado de las suposiciones en que se basa el modelo de Born. Por eso se han emprendido repetidas tentativas de precisar dicha teoría de solvatación. Así, por ejemplo, en el modelo de Webb se introducen las correcciones para la disminución de la constante dieléctrica del

*Tabla 3*

$\Delta H_s$ DURANTE LA HIDRATACIÓN DE LOS CLORUROS DE METALES ALCALINOS A 25°C

| Método de cálculo | $\Delta H$, kJ/mol | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | LiCl | NaCl | KCl | RbCl | CsCl |
| Mediante el ciclo termodinámico | —883 | —768 | —685 | —664 | —639 |
| Según el modelo de Born | —1549 | —1120 | —910 | —857 | —798 |

disolvente en las inmediaciones del ion (a costa de una orientación más rígida de los dipolos en el campo del ion) y para el trabajo de compresión del disolvente mediante la introducción del mismo en el electrólito (efecto de electrostricción). En el modelo de van Arkel y de Boer para calcular la energía de solvatación se utilizaba el ciclo imaginario siguiente: a) evaporación de $n$ moléculas del disolvente indispensables para la formación de la capa de solvatación primaria (generalmente $n = 4 - 8$); b) interacción del ion en la fase gaseosa con $n$ moléculas del disolvente la que conduce a la formación de una esfera de radio $r_i + 2r_s$ cargada, donde $r_s$ es el radio de la molécula del disolvente; c) introducción de la esfera formada en el disolvente según el modelo de Born. También en el modelo de Ely y Evans se estudiaba un ciclo análogo, pero éstos tomaban en cuenta la estructura tetrahédrica del agua y de las soluciones acuosas: a) eliminación del agua de un tetráhedro constituido por cinco moléculas de $H_2O$; b) destrucción de este tetrá-

hedro en el vacío; c) formación, con un ion y cuatro moléculas de $H_2O$, de un nuevo tetráhedro cargado; d) introducción del mismo en la cavidad formada por la eliminación del tetráhedro de cinco moléculas de $H_2O$; e) condensación de las moléculas restantes de agua en el vacío.

Modelos más complicados permiten eliminar las diferencias entre los valores $\Delta H_s^{(\mathrm{sal})}$ calculados y experimentales. Pero al comprobar detalladamente esos modelos surge el problema de la determinación experimental de la energía de solvatación de un ion aislado, ya que al sumar las magnitudes calculadas $\Delta H_s^+$ y $\Delta H_s^-$ los errores debidos a las deficiencias de los modelos, pueden compensarse.

## 4. Energías de solvatación real y química

Supongamos que el metal M está sumergido en la solución de una sal del mismo y entre el electrodo y la solución se ha establecido un equilibrio electroquímico. En tales condiciones el trabajo de transporte de un ion $M^{z+}$ a través de la superficie de separación metal—solución es igual a cero. Entre el punto *1* inmediato al metal y el punto *2* inmediato a la solución (fig. 5) existe una diferencia de potencial $\Delta_M^s \psi$ medible, el llamado potencial Volta en la frontera metal—solución. Sigamos mentalmente el siguiente proceso cíclico. Evaporamos 1 mol de átomos del metal, lo que requiere un consumo de energía $\Delta G_{\mathrm{subl}}$; ionizamos esos átomos en el punto *1* inmediato a la superficie del metal, gastando en este trabajo $\Delta G_{\mathrm{ion}}$. Introducimos de nuevo en el metal los electrones que aparecen en este caso. La ganancia de energía obtenida en este caso será $z\omega_e$, donde $\omega_e$ es el trabajo de salida del electrón del metal. Trasladamos los iones del metal $M^{z+}$ del punto *1* al *2*. Como entre ambos puntos existe una diferencia de potencial $\Delta_M^s \psi$ para ello habrá de consumirse un trabajo $N_A z e_0 \Delta_M^s \psi = zF\Delta_M^s \psi$, donde $F = e_0 N_A$ es el número de Faraday. Introducimos después los iones del metal en la solución. El efecto energé-

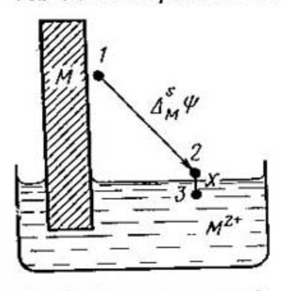


Fig. 5. Esquema para calcular la energía real de solvatación del ion

tico correspondiente a este proceso es igual a la llamada *energía de solvatación real* de iones $M^{z+}\Delta G_s^{(real)}$. Para cerrar el ciclo traslademos los iones $M^{z+}$ de la solución al metal. En condiciones de equilibrio electroquímico el trabajo de este proceso es nulo. Según la ley de Hess:

$$\Delta G_{subl} + \Delta G_{ion} - z\omega_e + zF\Delta_M^s\psi + \Delta G_s^{(real)} = 0$$

y, por consiguiente,

$$\Delta G_s^{(real)} = -\Delta G_{subl} - \Delta G_{ion} + z\omega_e - zF\Delta_M^s\psi. \qquad (II.15)$$

Todas las magnitudes en el segundo miembro de la ecuación (II.15) son accesibles a la determinación experimental y esto abre el camino para el cálculo de la energía de solvatación real de un tipo de iones determinado. La idea de este método para hallar el $\Delta G_s^{(real)}$ pertenece a A. N. Frumkin. A continuación se exponen los valores de $\Delta G_s^{(real)}$ para algunos iones, calculados según los datos más exactos de J. Randals.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cationes | $H^+$ | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ |
| $\Delta G_s^{(real)}$, kJ/mol | 1089 | 511 | 411 | 337 | 316 | 284 |
| Aniones | $F^-$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ | — | — |
| $\Delta G_s^{(real)}$, kJ/mol | 414 | 296 | 271 | 239 | — | — |

En la superficie de separación aire—solución, a causa de una orientación determinada de los dipolos del disolvente, surge cierto salto de potencial, $\chi$, llamado potencial superficial. Por eso el efecto energético que acompaña el transporte de la partícula cargada a través de la superficie de separación aire—solución (desde el punto *2* al *3* en la fig.5), refleja no sólo la interacción ion—dipolo, sino también el trabajo eléctrico de un mol de iones con carga $z_i\, e_0$ que es igual a $N_A\, z_i\, e_0\chi = z_i\, F\chi$. La variación de la energía libre respecto a un mol de iones debida sólo a la interacción de los iones con los dipolos del disolvente se denomina *energía química de solvatación* $\Delta G_s^{(quím)}$. Por lo tanto, entre las energías de solvatación real y química existe la siguiente relación:

$$\Delta G_s^{(real)} = \Delta G_s^{(quím)} + z_i F\chi. \qquad (II.16)$$

Experimentalmente sólo se puede determinar la $\Delta G_s^{(real)}$; las magnitudes $\Delta G_s^{(quím)}$ y $z_i\, F\chi$ son inaccesibles a la determi-

nación experimental. Por otra parte, todos los métodos de modelo de cálculo dan $\Delta G_s^{(\text{quím})}$ y, por consiguiente, es imposible la rigurosa comprobación experimental de dichos modelos. Por eso es indispensable hallar la concordancia de los resultados dentro de los marcos de diferentes cálculos de modelo. Uno de los métodos de tal concordancia generalmente se basa en un cálculo puramente de modelo de la energía química de hidratación del ion. Otro método consiste en descomponer la magnitud experimental $\Delta H_s^{(\text{sal})}$ en dos componentes, con la particularidad de que la regla, por la cual se realiza tal descomposición, se efectúa conforme a una regla basada en otra suposición de modelo. Así por ejemplo, en

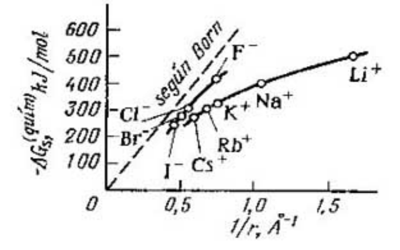



Fig. 6. Variación de la energía química de solvatación con el radio inverso del ion

el método de Bernal y Fowler se supone que para los iones $K^+$ y $F^-$ $\Delta H_s^{+(\text{quím})} = \Delta H_s^{-(\text{quím})} = \Delta H_s^{(\text{KF})}/2$, ya que los radios de estos iones son aproximadamente iguales (véase la tabla 2). Pero la diferencia entre los valores de $\Delta G_s^{(\text{quím})}$ del mismo ion, calculados por distintos métodos, asciende en algunos casos a más de 100 kJ/mol. Si la magnitud $\Delta G_s^{(\text{real})}$ conforme a la ecuación (II.16) es constante, esto corresponde a diferencias en los potenciales superficiales que superan 1 V.

Tales diferencias exceden considerablemente los errores posibles de la evaluación de modelo actual de $\chi$. Las evaluaciones para soluciones acuosas muestran, que $\chi \approx \approx +0\,1$ V. Por eso actualmente los valores más exactos de $\Delta G_s^{(\text{quím})}$ pueden calcularse mediante la ecuación (II.16), utilizando los $\Delta G_s^{(\text{real})}$ experimentales y el valor de $\chi$, obtenido a base de evaluaciones de modelo. Para soluciones

acuosas siendo $\chi \approx 0,1$ V, $z_i F\chi \approx 10\, z_i$ kJ/mol $z_i$ comprende no sólo la magnitud, sino también el signo de la carga del ion. Aplicando los datos de Randls, la tabla 2 y la ecuación (II.16) podemos hallar la dependencia de $\Delta G_s^{(\text{quím})}$ en función del radio cristalográfico inverso de cationes y aniones (fig. 6). La energía química de hidratación de iones en concordancia cualitativa con el modelo de Born, decae al aumentar el radio de los mismos. Pero si cationes y aniones son del mismo tamaño, estos últimos se hidratan más intensamente. Explica esto la asimetría de los dipolos del agua, por la cual el extremo positivo del dipolo se aproxima más al centro del anión que su extremo negativo al del catión (K. P. Míschenko). De todos modos el efecto de asimetría no es tan considerable como para que se puedan equipararse las energías químicas de hidratación de $Cs^+$ y de $J^-$, como presuponía uno de los métodos de separación de las magnitudes $\Delta H_s^{(\text{sal})}$ en $\Delta H_s^+$ y $\Delta H_s^-$. Para un cálculo más estricto del efecto de asimetría en los modelos actuales no se consideran las moléculas de agua como dipolos, sino como cuadrípolos.

## 5. Entropía de solvatación y números de solvatación de iones

La magnitud absoluta de la carga total de los cationes que entran en la molécula de la sal, a consecuencia de la electroneutralidad, siempre es igual a la carga total de los aniones. Por eso coinciden, como se deduce de la ecuación (II.16), las energías de solvatación química y real de los iones. Por lo tanto, sumando las magnitudes $\Delta G_s^{(\text{real})}$ para cationes y aniones, podremos obtener energías libres de solvatación de la sal, y compararlas luego con los correspondientes calores de solvatación. La tabla 4 expone dicha comparación para fluoruros de metales alcalinos en el agua.

La diferencia $\Delta H_s^{(\text{sal})} - \Delta G_s^{(\text{sal})} = T\Delta S_s^{(\text{sal})}$ permite calcular la entropía de solvatación $\Delta S_s^{(\text{sal})}$ (tabla 4). Las entropías de hidratación de las sales son de signo negativo, de lo que se deduce que la introducción de iones hace más ordenada la estructura del agua por que sobre sus dipolos más próximos al ion se efectúa la acción orientadora de los iones. Es imposible determinar experimentalmente las entropías de solvatación de iones aislados. Para separar

las magnitudes sumarias $\Delta S_s^{(sal)}$ en sus componentes, las entropías $\Delta S_s^+$ y $\Delta S_s^-$, se aplican los supuestos de modelo.

Los datos acerca de la entropía de solvatación, disminución de la constante dieléctrica y del volumen de disolvente en presencia de los iones, así como los acerca de la movilidad de los iones en el campo eléctrico, indican que una porción de las moléculas del disolvente está sólidamente enlazada con los iones. El número medio de moléculas del disolvente unido sólidamente a un sólo ion, se denomina *número de solvatación* $n_h$ (en soluciones acuosas, *número de hidratación*).

Los diferentes métodos de determinar los números de solvatación suelen dar resultados no coincidentes, además, los valores de $n_h$ en muchos casos resultan menores que los

*Tabla 4*

ENTALPÍAS, ENERGÍAS LIBRES Y ENTROPÍAS DE HIDRATACIÓN DE FLUORUROS DE METALES ALCALINOS A 25°C

| Sal | $-\Delta H_s$, kJ/mol | $-\Delta G_s$, kJ/mol | $-T\Delta S_s$, kJ/mol | $\Delta S_s$, kJ/mol·grad |
|---|---|---|---|---|
| LiF | 1025 | 925 | 100 | 336 |
| NaF | 911 | 825 | 86 | 289 |
| KF | 827 | 752 | 75 | 252 |
| RbF | 806 | 730 | 76 | 255 |
| CsF | 782 | 698 | 84 | 282 |

del *número de coordinación* $n_h$, es decir, de la cantidad de moléculas del disolvente, que constituyen el alrededor más próximo del ion. Para explicar esos resultados podemos utilizar el siguiente cuadro dinámico de los fenómenos de solvatación propuesto por O. Ya. Samóilov. Todas las partículas de la solución: iones y moléculas del disolvente, se encuentran en incesante movimiento caótico, realizado merced a los saltos periódicos de dichas partículas a distancias de dimensiones moleculares. Supongamos que $\tau_1$ es el tiempo medio que el ion se encuentra inmóvil, y $\tau_2$, el tiempo indispensable para que el dipolo del disolvente próximo al ion rompa el enlace con otros dipolos, varíe su orientación y entre en la estructura de la capa de solvatación del ion. Si $\tau_1 \gg \tau_2$, las moléculas del disolvente tienen tiempo de romper el puente de hidrógeno o enlace dipolo—dipolo con

otras moléculas del disolvente y entrar en la capa de solvatación del ion. En estas condiciones rodea al ion una capa de solvatación y $n_h = n_k$. Esto es característico de iones pequeños, ya que, conforme a la ecuación (II.9), el campo eléctrico del ion será tanto más intenso cuanto menor sea su radio. Así, por ejemplo, los resultados de la compresión de las soluciones acuosas de sales de litio, de la entropía de hidratación y de la movilidad del ion $Li^+$ dan un valor medio $n_h = 6$, que corresponde al número de coordinación del ion litio. En condiciones de $\tau_1 \ll \tau_2$ los dipolos del disolvente en la capa de solvatación varían muy rápidamente, y su valor experimental es $n_h = 0$. Este resultado se obtiene para iones de radio grande y carga pequeña, por ejemplo para los iones $I^-$ y $Cs^+$. Si $\tau_1$ y $\tau_2$ son comparables, los números de solvatación adquieren valores de 0 a $n_k$, y los diferentes métodos reflejan en grado diverso el proceso de sustitución de los dipolos en la capa de solvatación del ion, lo que conduce a una considerable diferencia de los resultados para $n_h$.

Hemos visto, pues, la interacción puramente electrostática entre los dipolos del disolvente y los iones de la solución. La interacción ion—dipolo al formarse los iones complejos con moléculas neutras posee un caracter más complicado (por ejemplo, la formación de los complejos de $Cu^{2+}$ con amoníaco).

*Capítulo III*

# INTERACCIÓN ION-ION EN LAS SOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS

## 1. Descripción termodinámica de los equilibrios en las soluciones de electrólitos

La interacción ion—dipolo permite explicar desde el punto de vista físico la formación y estabilidad de las soluciones de electrólitos. Sin embargo, para describir cuantitativamente las propiedades de estas soluciones es también indispensable tener en cuenta la interacción ion—ion.

En soluciones diluidas, en las cuales los iones se encuentran ente sí a gran distancia, su interacción es, en lo fundamental, electrostática. A medida que se van aproximando los iones al aumentar la concentración de la solución, se

inicia la superposición de las capas de solvatación de iones aislados y se complica la interacción electrostática con la ion—dipolo. A veces al aproximarse cationes y aniones, se verifica la asociación, en la cual las fuerzas de interacción entre los iones ya no pueden considerarse puramente electrostáticas. Una interacción no electrostática aún más intensa surge al formarse iones complejos y moléculas no disociadas en la solución del electrólito.

Todo el conjunto de interacciones que surgen en las soluciones de electrólitos pueden describirse teóricamente recurriendo a la actividad de los iones en lugar de las concentraciones. En este caso al igual que en las soluciones de los no electrólitos se presupone que todas las correlaciones termodinámicas, dadas en forma de ecuaciones para soluciones ideales, concuerdan rigurosamente con los resultados de las mediciones experimentales. Así pues, todos los tipos de interacciones entre las partículas de la solución (excepto los casos de variación de la composición de la solución), sin considerar su naturaleza física, se reducen a una desviación de las actividades halladas experimentalmente, de las concentraciones correspondientes. Este método de descripción de las interacciones, aplicado a soluciones de electrólitos, ofrece una serie de peculiaridades. La expresión general para el potencial químico de la partícula $i$ es:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i} T, p} \qquad \text{(III.1)}$$

donde $G$ es la energía libre de Gibbs; $N_i$, la fracción molar de las partículas del tipo $i$; $N_j$, la fracción molar de las partículas de otro tipo incluyendo las del disolvente; $T$, la temperatura; $p$, la presión. Si $i$ es una partícula cargada (ion), el proceso descrito por la ecuación (III.1) será irrealizable físicamente, ya que es imposible añadir a la solución iones de una sola clase. Incluso si ese proceso fuera realizable, no produciría un incremento considerable de la energía de la solución a costa de la carga eléctrica inducida. Para eludir este inconveniente se supone que la carga de la solución se compensa añadiendo una cantidad equivalente de iones con carga contraria. Entonces la energía libre $G$ varía al añadir la sal y esa variación caracteriza el potencial químico de la sal:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s, \qquad \text{(III.2)}$$

siendo $a_s$ la actividad de la sal; $\mu_s^0$, el valor tipo del potencial químico que responde a $a_s = 1$. Se presupone a continuación que la magnitud $\mu_s$ es la suma aditiva de los potenciales químicos de cationes y aniones, siendo para cada uno de ellos exacta la correlación de tipo

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \qquad \text{(III.3)}$$

En este caso la determinación experimental de la actividad de un ion aislado resulta imposible.

La relación de las actividades de iones aislados con la actividad de la sal que se disuelve, se establece partiendo de la condición de electroneutralidad. Así, por ejemplo, si en la solución hay un equilibrio

$$M_{\nu+}A_{\nu-} \rightleftharpoons \nu_+M^{z+} + \nu_-A^{z-} \qquad \text{(A)}$$

el potencial químico de la sal estará relacionado con los potenciales químicos de los cationes y aniones por la correlación

$$\mu_s = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-. \qquad \text{(III.4)}$$

La condición de electroneutralidad tiene que verificarse también en soluciones patrón y, por lo tanto,

$$\mu_s^0 = \nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0. \qquad \text{(III.5)}$$

Así pues de las ecuaciones (III.2) — (III.5) se deduce que

$$RT \ln a_s = \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-,$$

o

$$a_s = a_+^{\nu+} a_-^{\nu-}. \qquad \text{(III.6)}$$

Cuando se describen las propiedades de las soluciones de electrólitos generalmente se introduce la noción de actividad media

$$a_\pm = \sqrt[\nu]{a_s} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu+} a_-^{\nu-}}, \qquad \text{(III.7)}$$

donde

$$\nu = \nu_+ + \nu_-. \qquad \text{(III.8)}$$

La actividad de un ion aislado se expresa en forma de producto de concentración del ion por el coeficiente de actividad. Como la concentración puede expresarse en molalidad ($m$ es la cantidad de moles en 1 kg de disolvente), en molaridad ($c$ es la cantidad de moles en 1 l de solución) y en frac-

ciones molares ($N$ es la relación de la cantidad de moles de la sustancia disuelta al número total de moles en la solución), tenemos tres escalas de actividades y coeficientes de actividad.

$$a_i(m) = \gamma_i m_i; \quad a_i(c) = f_i c_i \text{ y } a_i(N) = f_i^N N_i, \qquad \text{(III.9)}$$

siendo $\gamma_i$, $f_i$ y $f_i^N$ los correspondientes coeficientes de actividad. Puesto que $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln f_i^N$, el coeficiente de actividad caracteriza el trabajo de transporte del ion de una solución ideal a una real.

Al describir las soluciones de electrólitos, frecuentemente la concentración se expresa en molalidad. Entonces, para el sistema (A)

$$a_+(m) = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu_+ m \qquad \text{(III.10)}$$

y

$$a_-(m) = \gamma_- m_- = \gamma_- \nu_- m,$$

siendo $m$ la molalidad del electrólito. Partiendo de las correlaciones (III.7) y (III.10), para la actividad $a_s(m)$ de la sal y la actividad media $a_\pm(m)$ obtenemos las fórmulas:

$$a_s(m) = L^\nu \gamma_\pm^\nu m^\nu \qquad \text{(III.11)}$$

y

$$a_\pm(m) = L\gamma_\pm m, \qquad \text{(III.12)}$$

siendo $\gamma_\pm$ el coeficiente medio de actividad:

$$\gamma_\pm = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}}; \qquad \text{(III.13)}$$

$L = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}}$ es el coeficiente que depende del tipo de valencia del electrólito. Los valores de los coeficientes $L$ se exponen a continuación:

| Tipo del electrólito | 1-1; 3-3 | 2-2; 2-1; 1-2 | 3-1; 1-3 | 4-1; 1-4 | 3-2; 2-3 |
|---|---|---|---|---|---|
| . . . . . | 1 | $\sqrt[3]{4} \approx 1{,}587$ | $\sqrt[4]{27} \approx 2{,}280$ | $\sqrt[5]{256} \approx 3{,}031$ | $\sqrt[5]{108} \approx 2{,}551$ |

Las correlaciones análogas a (III.11) y (III.12) se obtienen también para otras escalas de concentraciones. Por

ejemplo,

$$a_s(c) = L^\nu f_\pm^\nu c^\nu \quad \text{(III.14)}$$

y

$$a_\pm(c) = L f_\pm c, \quad \text{(III.15)}$$

siendo $c$ la molaridad del electrólito.

En todas las escalas de concentración los coeficientes de actividad medios al diluir infinitamente la solución tienden a la unidad, ya que en este caso la interacción ion—ion tiende a cero y la solución adquiere propiedades ideales. Al elegir el estado tipo también se supone que los coeficientes de actividad son iguales a la unidad. Ya que simultáneamente se debe cumplir la condición $a_s^0 = 1$, entonces el estado estándar, no puede realizarse. Esta es una solución hipotética, en la cual las actividades de todos los iones son iguales a la unidad sin que tenga lugar la interacción ion—ion simultánea. Para una misma composición del electrólito $\mu_s = \text{const}$, pero $a_\pm(m) \neq a_\pm(c) \neq a_\pm(N)$ y $a_s(m) \neq \neq a_s(c) \neq a_s(N)$. Si la actividad se expresa por los valores tipo de $\mu_s^0$, o sea, $a_s^{(\text{abs})} = a_s \exp(\mu_s^0/kT)$, entonces las *actividades absolutas* $a_s^{(\text{abs})}$ determinadas de este modo, no dependen de la elección de la escala de concentración.

Resulta interesante establecer la relación entre los coeficientes de actividad medios en diferentes escalas. Veámoslo en un caso de relación de los coeficientes $\gamma_\pm$ y $f_\pm$. Por cuanto $\mu_s$ no depende de la elección de la escala,

$$\mu_s = \mu_s^0(m) + RT \ln a_s(m) = \mu_s^0(c) + RT \ln a_s(c). \quad \text{(III.16)}$$

Sustituyendo las expresiones (III.11) y (III.14) y resolviendo la ecuación obtenida respecto a $f_\pm$, obtenemos

$$\ln f_\pm = \ln \gamma_\pm - \ln \frac{c}{m} + \frac{\mu_s^0(m) - \mu_s^0(c)}{\nu RT}. \quad \text{(III.17)}$$

De la determinación de $c$ y $m$ se deduce

$$c = \frac{m\rho}{1 + 0{,}001 m M_s}, \quad \text{(III.18)}$$

siendo $\rho$ la densidad de la solución; $M_s$, la masa molar de la sustancia disuelta. De la fórmula (III.18) se deduce que cuando $c \to 0$ la relación $c/m \to \rho_0$, donde $\rho_0$ es la densidad del disolvente puro. Tomando el caso extremo en que

$\ln f_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} = 0$, hallamos que en la ecuación (III.17)

$$[\mu_s^0(m) - \mu_s^0(c)]/\nu RT = \ln \rho_0.$$

Por lo tanto que, con cualquier concentración final, de la ecuación (III.17) se deduce

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} (\rho_0 m/c). \qquad \text{(III.19)}$$

De modo análogo se puede establecer la correlación entre los coeficientes de actividad $f_{\pm}^{(N)}$ y $\gamma_{\pm}$:

$$f_{\pm}^{(N)} = \gamma_{\pm} (1 + 0{,}001\nu M_0 m), \qquad \text{(III.20)}$$

donde $M_0$ es la masa molecular de la solución.

De la ecuación (III.19) se deduce que $a_{\pm}(c) = \rho_0 a_{\pm}(m)$. Para el agua a 25°C $\rho_0 = 0{,}997$ y por lo tanto para las soluciones acuosas $a_{\pm}(c) \approx a_{\pm}(m)$. No obstante, esta correlación no se aplica a soluciones no acuosas, ya que $\rho_0 \neq 1$.

Existen diversos procedimientos para determinar las actividades y los coeficientes de actividad de los electrólitos. Así, por ejemplo, la actividad de la sal puede determinarse a partir de la presión de vapor por encima de la solución, los procedimientos crioscópico y ebullioscópico, la presión osmótica. Para soluciones de electrólitos y no electrólitos todos estos métodos son totalmente idóneos. Además, para determinar las actividades en las soluciones de electrólitos puede utilizarse la medición de la diferencia de potencial en los extremos de un circuito electroquímico en equilibrio. Este método está basado en las leyes de la termodinámica electroquímica. En todos los procedimientos empleados para determinar las actividades se extrapolan las magnitudes a medir en cualquiera de las coordenadas a concentración nula, donde $f_{\pm} = 1$.

Las actividades y los coeficientes de actividad obtenidos por diversos métodos coinciden dentro de los límites de precisión del experimento, lo que indica que el método termodinámico de descripción de la interacción en las soluciones de electrólitos es correcto y se autoconcuerda (recordemos que los grados de disociación, determinados por diferentes métodos, se contradecían).

Sin embargo, el método termodinámico no revela el mecanismo de interacción de los iones. Con mayor evidencia lo dicho se manifiesta en el hecho de que el método termodinámico permite describir las propiedades de la solución del

electrólito tanto suponiendo que el electrólito se disocie totalmente ($\alpha = 1$), como si esa disociación fuera sólo parcial. En efecto, supongamos al principio que el sistema (A) $\alpha = 1$ y, por consiguiente, la solución contiene $\nu_+ m$ moles de cationes, $\nu_- m$ moles de aniones y $1000/M_0$ moles del disolvente. En tales condiciones la energía libre de Gibbs se expresará

$$G = \frac{1000}{M_0}\mu_0 + \nu_+ m\mu_+ + \nu_- m\mu_-, \qquad \text{(III.21)}$$

siendo $\mu_0$ el potencial químico del disolvente.

Pero si admitimos que en el sistema (A) $\alpha < 1$ la solución contendrá $\alpha\nu_+ m$ moles de cationes, $\alpha\nu_- m$ moles de aniones, $(1 - \alpha)m$ moles de moléculas no disociadas y $1000/M_0$ moles del disolvente. En estas condiciones para $G$ la ecuación tomará la forma

$$G = \frac{1000}{M_0}\mu_0 + \alpha\nu_+ m\mu'_+ + \alpha\nu_- m\mu'_- + (1-\alpha)\, m\mu'_s. \qquad \text{(III.22)}$$

Además, de la condición de equilibrio entre iones y moléculas se desprenderá que

$$\mu'_s = \nu_+\mu'_+ + \nu_-\mu'_-. \qquad \text{(III.23)}$$

La energía libre total de la solución y el potencial químico del disolvente no dependen de nociones concretas sobre la naturaleza de la disociación. Por eso de las ecuaciones (III.21) — (III.23) obtenemos

$$\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = \nu_+\mu'_+ + \nu_-\mu'_-, \qquad \text{(III.24)}$$

o

$$\nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0 + RT(\nu_+ \ln \gamma_+ m_+ + \nu_- \ln \gamma_- m_-) =$$

$$= \nu_+\mu_+^{\prime 0} + \nu_-\mu_-^{\prime 0} + RT(\nu_+ \ln \gamma'_+ m'_+ + \nu_- \ln \gamma'_- m'_-). \qquad \text{(III.25)}$$

Pero $\mu_+^0 = \mu_+^{\prime 0}$ y $\mu_-^0 = \mu_-^{\prime 0}$, que corresponden a una misma solución molal hipotética de iones. En dicho caso de la ecuación (III.25) se deduce una fórmula sencilla:

$$\gamma_\pm = \alpha\gamma'_\pm, \qquad \text{(III.26)}$$

siendo $\gamma_\pm$ el coeficiente estequiométrico de actividad del electrólito binario; $\gamma'_\pm$, el coeficiente de actividad medio iónico. Por lo tanto el método termodinámico proporciona

la descripción adecuada del sistema (A) tanto suponiendo que $\alpha = 1$, si se utiliza el coeficiente de actividad $\gamma_{\pm}$, como si se supone que $\alpha < 1$ empleando el coeficiente $\gamma'_{\pm}$.

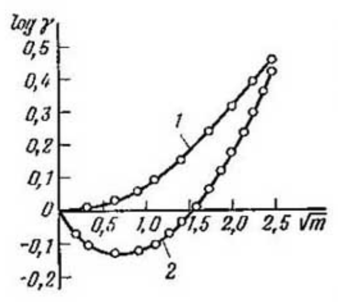



Fig. 7. Variación del coeficiente de actividad del azúcar de caña (1) y del cloruro de litio (2) con sus concentraciones en solución acuosa

En la fig. 7 se compara la dependencia que caracteriza el logaritmo del coeficiente de actividad de no electrólito (azúcar de caña) y la de electrólito (LiCl) en función de $\sqrt{m}$. El coeficiente de actividad de no electrólito crece con el aumento de la concentración. En los electrólitos se observa al principio una disminución de $\gamma_{\pm}$ al aumentar $m$, la que se sustituye por el aumento del coeficiente de actividad sólo en caso de altas concentraciones. El método termodinámico, pese a indicar lo peculiar del comportamiento de las soluciones de electrólitos, no explica esa peculiaridad. Así, pues, surge la necesidad de estudiar la interacción ion—ion desde el punto de vista de nociones de modelo.

## 2. Distribución de los iones en la solución del electrólito y potencial de la atmósfera iónica

Para describir la interación ion—ion es indispensable conocer la distribución de los iones en la solución y la naturaleza de las fuerzas que actúan entre ellos. Por cuanto los iones y los dipolos del disolvente se encuentran en movimiento caótico, y los primeros pueden formar compuestos asociados, complejos y moléculas no disociadas, en general el problema de cómo se encuentran distribuidos los iones en la solución es sumamente complicado. Podemos suponer que el electrólito se halla completamente disociado ($\alpha = 1$), el disolvente es un medio continuo con la constante dieléctrica $\varepsilon$ y que los iones en su seno actúan entre sí conforme a la ley de Coulomb. En tales condiciones el problema de distribución e interacción de los iones en las soluciones de electrólitos fue resuelto en 1923 por P. Debye y E. Hückel.

Para el modelo de Debye y Hückel se escoge entre la cantidad de iones que participan en el movimiento térmico caótico el llamado *ion central*, considerándolo inmóvil. Inmediatos a eso ion central se distribuyen otros iones. El carácter de esa distribución lo condiciona, en primer término, el campo del ion central que, conforme a la fórmula (II.9), disminuye con la distancia $r$ del ion central y, en segundo lugar, el movimiento térmico de los iones. Por eso cuanto más cerca se halle el ion central, tanto mayor será

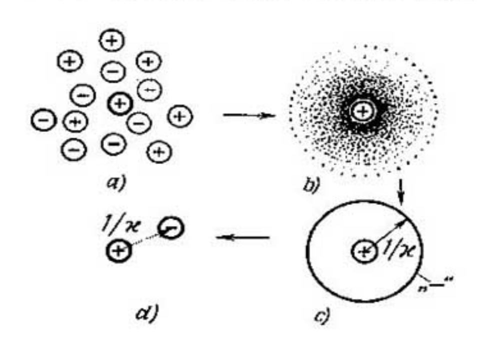



Fig. 8. Distribución de las cargas en la atmósfera iónica:
*a*, en la atmósfera iónica real; *b*, en el modelo con carga difusa; *c*, en el modelo del condensador esférico; *d*, al sustituir la atmósfera iónica por un ion aislado

la probabilidad de encontrar un ion de signo contrario (fig. 8, *a*). El ion central se diría rodeado de una *atmósfera iónica*. La elección del ion central es convencional, o sea, que cada uno puede considerarse central y a la vez integrante de la composición de la atmósfera iónica de otros iones.

Al movimiento térmico de los iones en la nube iónica se debe el hecho que las cargas discontinuas de los mismos iones parecen difusas. Por lo que es posible modelar en término medio durante un lapso una atmósfera iónica compuesta de iones aislados media en determinado intervalo de tiempo como atmósfera de carga difusa extendida cuya densidad $\rho$ disminuye al alejarse del ion central (fig. 8, *b*). La carga total de la atmósfera iónica debido a la electroneutralidad debe ser igual en valor absoluto a la carga del ion central $z_i e_0$ y de signo contrario. La ecuación de Poisson, que en el

sistema esférico de coordenadas tiene forma

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}=-\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}, \qquad (III.27)$$

relaciona la densidad de la carga en volumen $\rho$ con el potencial $\varphi$ a distancia $r$ del ion central. Tomemos, para hallar $\rho$, un volumen pequeño $\delta V$ a distancia $r$ del ion central. Si la concentración local del ion $i$-ésimo en el volumen $\delta V$ es igual a $n_i$ iones/m³, y su carga, teniendo en cuenta su signo, es igual a $z_i$, entonces la carga total del volumen $\delta V$ será $(\sum n_i z_i e_0)\ \delta V$, y su densidad en volumen

$$\rho=\sum n_i z_i e_0. \qquad (III.28)$$

Las concentraciones locales $n_i$ se relacionan con las de volumen $n_{i0}$ por la ecuación de Boltzmann $n_i=n_{i0}\exp(-W/kT)$, siendo $W$ el trabajo que es preciso realizar contra las fuerzas eléctricas promediadas por el tiempo y otras para provocar la variación de la concentración del ion dado en comparación con el $n_{i0}$. En el modelo Debye — Hückel se toman en cuenta sólo las fuerzas de Coulomb, por eso $W=$ $=z_i\ e_0\varphi$. Por consiguiente,

$$n_i=n_{i0}\exp(-z_i e_0\varphi/kT) \qquad (III.29)$$

y

$$\rho=\sum n_{i0}z_i e_0\exp(-z_i e_0\varphi/kT) \qquad (III.30)$$

Si se sustituye la correlación (III.30) en la ecuación (III.27), no se podrá integrar la ecuación diferencial obtenida. Por eso en la teoría de Debye y Hückel las exponentes $\exp(-z_i e_0\varphi/kT)$ se desarrollan en la serie ($e^x=1+x+$ $+x^2/2!+\ldots$) y se utilizaban solamente los dos primeros términos de la serie. La operación es idónea sólo a condición de que $z_i e_0\varphi/kT\ll 1$, o sea, para soluciones bastante diluidas, en cuyo caso, en vez de la correlación (III.30) obtendremos la fórmula

$$\rho\approx-\left(\frac{e_0^2}{kT}\sum n_{i0}z_i^2\right)\varphi, \qquad (III.31)$$

ya que debido a la electroneutralidad de la solución $\sum n_{i0}z_i=0$. Sustituido (III.31) en (III.27) obtenemos una ecuación diferencial de tipo

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}=\varkappa^2\varphi, \qquad (III.32)$$

donde

$$\varkappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT} \sum n_{i0} z_i^2}. \qquad \text{(III.33)}$$

No es difícil apreciar que al introducir una nueva variable $y = \varphi r$ la ecuación (III.32) toma una forma estandar

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \varkappa^2 y \qquad \text{(III.34)}$$

y, por consiguiente, tiene un resultado común

$$y = A_1 e^{-\varkappa r} + A_2 e^{\varkappa r}, \qquad \text{(III.35)}$$

o sea,

$$\varphi = A_1 \frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\varkappa r}}{r}. \qquad \text{(III.36)}$$

Por cuanto al alejarse considerablemente del ion central ($r \to \infty$) $\varphi \to 0$, la constante de integración $A_2 = 0$. Para determinar la constante $A_1$ se sustituye la expresión de $\varphi$ en la fórmula (III.31) que, teniendo en cuenta (III.33), toma la forma

$$\rho = -\varepsilon\varepsilon_0 A_1 \varkappa^2 e^{-\varkappa r}/r. \qquad \text{(III.37)}$$

Por consiguiente, la carga de una fina capa esférica de radio $r$ y grosor $dr$ es

$$dq = 4\pi r^2 \rho\, dr = -4\pi\varepsilon\varepsilon_0 A_1 \varkappa^2 r e^{-\varkappa r}\, dr. \qquad \text{(III.38)}$$

Y como la carga total de la atmósfera iónica es igual a $-z_i e_0$,

$$4\pi\varepsilon\varepsilon_0 A_1 \int_{\varkappa a}^{\infty} \varkappa r e^{-\varkappa r} d(\varkappa r) = z_i e_0, \qquad \text{(III.39)}$$

donde el límite inferior de integración depende de las dimensiones propias de cada ion. Así, si consideramos que los centros de los iones pueden aproximarse entre sí sólo hasta una distancia $a$, tendremos

$$\int_{\varkappa a}^{\infty} \varkappa r e^{-\varkappa r} d(\varkappa r) = -[\varkappa r e^{-\varkappa r} + e^{-\varkappa r}]_{\varkappa a}^{\infty} = (\varkappa a + 1) e^{-\varkappa r},$$

por consiguiente,

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{e^{\varkappa a}}{1 + \varkappa a}. \qquad \text{(III.40)}$$

Si suponemos que los iones poseen dimensiones puntuales (lo que equivale a suponer $a = 0$) tendremos

$$A_1 = z_i e_0 / 4\pi\varepsilon\varepsilon_0. \qquad \text{(III.41)}$$

La primera aproximación de la teoría de Debye y Hückel corresponde a la condición de iones puntuales, y por lo tanto

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} e^{-\varkappa r}. \qquad \text{(III.42)}$$

Ofrece cierto interés para calcular la interacción ion—ion no el potencial total $\varphi$, sino la parte $\varphi_a$ de él, que se forma por la atmósfera iónica en donde se halla el ion central. La magnitud $\varphi_a$ se llama *potencial de la atmósfera iónica*. Para calcular $\varphi_a$ se emplea el principio de superposición de campos eléctricos, el cual para iones puntuales será

$$\varphi_a = [\varphi - \varphi_i]_{r \to 0}, \qquad \text{(III.43)}$$

donde

$$\varphi_i = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \qquad \text{(III.44)}$$

es el potencial producido por el ion central [véase la fórmula (II.10)]. Sustituyendo las ecuaciones (III.42) y (III.44) en la fórmula (III.43), obtendremos

$$\varphi_a = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \left[ \frac{e^{-\varkappa r} - 1}{r} \right]_{r \to 0} \qquad \text{(III.45)}$$

Para determinar el límite se puede recurrir a la regla de L'Hospitale o desarrollar la exponente en serie. Tendremos como resultado que el límite de la expresión entre corchetes es igual a $-\varkappa$, y por consiguiente,

$$\varphi_a = -z_i e_0 \varkappa / 4\pi\varepsilon\varepsilon_0. \qquad \text{(III.46)}$$

La comparación de las fórmulas (III.44) y (III.46) muestra que la atmósfera iónica influye sobre el ion central al igual que influiría una capa esférica fina de carga $-z_i e_0$, situada a distancia $1/\varkappa$ del ion central puntual (fig. 8, *c*). La magnitud $1/\varkappa$ se denomina *radio de la atmósfera iónica*. Por fin basándose una vez más en la analogía de las fórmulas (III.44) y (III.46), la interacción del ion central con la nube iónica puede reducirse a la interacción de Coulomb de dos iones con cargas $z_i e_0$ y $-z_i e_0$, que se hallan a distancia $1/\varkappa$ (fig. 8, *d*). La energía de tal interacción como se deduce

de la ecuación (II.5) es igual a $-z_i^2e_0^2\varkappa/4\pi\varepsilon\varepsilon_0$ y se distribuye en partes iguales entre dos iones. Por lo tanto, la variación de la energía del ion central debida a su interacción con la atmósfera iónica es

$$\Delta U = -z_i^2e_0^2\pi\varkappa/8\varepsilon\varepsilon_0. \tag{III.47}$$

Se puede obtener también la fórmula (III.47) siguiendo mentalmente el proceso de carga de un condensador formado por un ion central puntual y capa esférica que lo rodea de radio constante $1/\varkappa$. Mas los diversos métodos para calcular la variación de energía del ion central debida a su interacción con la atmósfera iónica producen resultados coincidentes sólo cuando se verifica la correlación (III.31). En condiciones de dependencia lineal de $\rho$ en función de $\varphi$ diversos métodos de cálculo de $\Delta U$ producen resultados distintos. Hasta ahora no se ha determinado cuál de dichos métodos es el más exacto.

### 3. Teoría de Debye—Hückel y los coeficientes de actividad

Para el potencial químico del ion $i$-ésimo, cuya concentración se expresa en fracciones molares, podemos escribir:

$$\mu_i(N) = \mu_i^0(N) + RT\ln N_i + RT\ln f_i^{(N)}, \tag{III.48}$$

donde los dos primeros sumandos en el segundo miembro de la ecuación expresan la energía libre parcial de un mol de una solución ideal de iones $i$. La teoría de Debye—Hückel presupone que la desviación de una solución real de la ideal está condicionada a la energía de interacción de los iones con la atmósfera iónica. Por consiguiente

$$RT\ln f_i^{(N)} = N_A\Delta U = -N_A\frac{z_i^2e_0^2\varkappa}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0}. \tag{III.49}$$

De la ecuación (III.49) tomando en consideración la fórmula (III.33) y la correlación $k = R/N_A$, obtenemos la ecuación principal de la primera aproximación de la teoría de Debye—Hückel para el coeficiente de actividad de un ion aislado

$$\ln f_i^{(N)} = -\frac{z_i^2e_0^3}{8(\pi\varepsilon\varepsilon_0kT)^{3/2}}\sqrt{\sum n_{i0}z_i^2} = -\frac{z_i^2e_0^3}{8\pi(\varepsilon\varepsilon_0kT)^{3/2}}\sqrt{2\cdot10^3N_AJ}, \tag{III.50}$$

donde $J$ es la *fuerza iónica de la solución*, que se determina por la correlación

$$J=\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2. \qquad \text{(III.51)}$$

Para el electrólito 1,1-valente

$$c_+=c_-=c \quad \text{y} \quad J=\frac{1}{2}\{c\cdot 1^2+c\cdot(-1)^2\}=c.$$

Unificando las constantes y pasándolas a logaritmos decimales, la fórmula (III.50) puede expresarse en forma más concisa

$$\log f_i^{(N)}=-z_i^2 h\sqrt{J}, \qquad \text{(III.52)}$$

donde

$$h=\frac{(1{,}6022\cdot 10^{-19})^3\cdot(2\cdot 6{,}022\cdot 10^{23}\cdot 10^3)^{1/2}}{2{,}3026\cdot 8\cdot 3{,}1416\cdot(0{,}88542\cdot 10^{-11}\cdot 1{,}3807\cdot 10^{-23})^{3/2}}\times$$

$$\times\frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}}=1{,}825\cdot 10^6/(\varepsilon T)^{3/2}\,(\text{l/mol})^{1/2}\,\text{K}^{3/2}.$$

Las correlaciones (III.50) y (III.52) determinan el coeficiente de actividad de un ion aislado que no puede ser medido experimentalmente. Basándose en la determiación del coeficiente de actividad medio [véase la ecuación (III.13)] obtenemos

$$\log f_\pm^{(N)}=-h\sqrt{J}\,\frac{\nu_+z_+^2+\nu_-z_-^2}{\nu_++\nu_-}. \qquad \text{(III.53)}$$

Considerando la condición de electroneutralidad $\nu_+z_+ = -\nu_-z_-$, podemos transformar el multiplicador que contiene las cargas de los iones y los números estequiométricos:

$$\frac{\nu_+z_+^2+\nu_-z_-^2}{\nu_++\nu_-}=\frac{-\nu_-z_+z_- -\nu_+z_+z_-}{\nu_++\nu_-}=|z_+z_-|.$$

Por lo tanto, la expresión definitiva del coeficiente de actividad medio que ha sido denominada ley límite de Debye—Hückel adquiere la forma

$$\log f_\pm^{(N)}=-|z_+z_-|\,h\sqrt{J}. \qquad \text{(III.54)}$$

Se puede comparar la ecuación (III.54) con los datos experimentales sin dejar de tener en cuenta que la teoría da un coeficiente de actividad racional medio $f_\pm^{(N)}$, y los

datos experimentales para soluciones de electrólitos se suelen dar en la escala de molalidad ($\gamma_\pm$) por lo que es preciso recalcularlos mediante la fórmula (III.20), conforme a la cual en soluciones diluidas ($m \leqslant 0{,}01$) $f_\pm^{(N)} \approx \gamma_\pm$, pero en las de alta concentración la diferencia de las magnitudes $f_\pm^{(N)}$ y $\gamma_\pm$ es considerable. Así por ejemplo, en las soluciones acuosas de NaCl si $m = 0{,}1$ $\log \gamma_\pm = -0{,}1088$, $\log f_\pm^{(N)} = -0{,}1072$, y si $m = 1$ $\log \gamma_\pm = -0{,}1825$, $\log f_\pm^{(N)} = -0{,}1671$.

La ecuación (III.54) permite explicar una serie de los resultados experimentales ya conocidos antes de aparecer la teoría de Debye—Hückel. Así, J. Brönsted encontró que para soluciones de electrólitos 1,1-valentes si $c \ll \ll 0{,}01$ mol/l existe la siguiente correlación empírica:

$$\log \gamma_\pm = \log f_\pm^{(N)} = -0{,}5 \sqrt{c}.$$

De la ecuación (III.54) para la solución acuosa de electrólito 1,1-valente a 20° C obtenemos

$$\log f_\pm^{(N)} = \frac{1{,}825 \cdot 10^6}{(80{,}1 \cdot 293)^{3/2}} \sqrt{c} = -0{,}507 \sqrt{c},$$

lo que reproduce la fórmula de Brönsted con una precisión de ~1%. De la ecuación (III.54) se deduce que los coeficientes de actividad en las soluciones de igual fuerza iónica deben ser iguales. Ello concuerda con la ley de Lewis-Randall emitida antes de la teoría de Debye-Hückel. La teoría transmite correctamente la influencia de los coeficientes de actividad en soluciones diluidas en función del tipo de valencia del electrólito y de la temperatura. Utilizando la expresión para el coeficiente de actividad, se pueden calcular todas las propiedades termodinámicas molales parciales de la solución (entropía molal, volumen molal, capacidad calorífica, compresibilidad y expansión térmica, etc.) a concentraciones bajas. La teoría de Debye—Hückel ha permitido predecir el efecto de desprendimiento de calor al diluir los electrólitos producido por la disminución de la interacción entre iones durante la dilución. En soluciones diluidas el calor de dilución, según esta teoría, debe ser proporcional a $\sqrt{c}$, lo que se ha confirmado experimentalmente. Teniendo en cuenta, que la ley límite no contiene parámetros empíricos, los logros de la teoría de Debye—Hückel deben reconocerse como muy considerables. Sin

embargo, al aumentar la concentración la divergencia entre la teoría y el experimento resulta cada vez mayor. A continuación se exponen los coeficientes de actividad medios para soluciones acuosas de NaCl a 25°C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $m$ . . . . . . . . . . . . . . . | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1 |
| $-\log f_{\pm}^{(N)}$ (experimentales) . . | 0,0155 | 0,0327 | 0,0446 | 0,0859 | 0,1072 |
| $-\log f_{\pm}^{(N)}$ [calculados según (III.54)] . . . . . . . . . . | 0,0162 | 0,0362 | 0,0511 | 0,1162 | 0,1614 |

La exactitud de la teoría de Debye—Hückel sólo para soluciones diluidas se condiciona a las siguientes causas:

1. El supuesto de que la carga de los iones es difusa (continua) en la atmósfera iónica se verifica sólo a condición de que se puede menospreciar el volumen propio de los iones, o sea, en soluciones bastante diluidas. Sólo en estas condiciones es válida la ecuación de Poisson (III.27) en la cual se basa la teoría de Debye—Hückel.

2. La distribución de Boltzmann con la condición complementaria de $z_i e_0 \varphi \ll kT$ es también válida sólo aplicada a soluciones diluidas. Utilizando la fórmula (III.42) si $r = 1/\varkappa$ y la expresión (III.33), llegamos a la conclusión de que en soluciones acuosas del electrólito 1,1-valente a 25°C esa desigualdad se verifica si $0{,}87 \sqrt{c} \ll 1$, o sea, si $c \leqslant 0{,}01$ mol/l. G. Kramers (1927) ha mostrado, basándose en los principios generales de la mecánica estática, que la primera aproximación de la teoría de Debye—Hückel es absolutamente válida para soluciones en las cuales se verifica la correlación $\varkappa^3/n_{i0} \leqslant 1{,}46\pi$, siendo $n_{i0}$ el número de iones en 1 $cm^3$. En soluciones acuosas de electrólitos 1,1-valentes dicha correlación también confirma la justeza de la teoría aplicada a la condición de $c \leqslant 0{,}01$ mol/l.

3. La teoría de Debye—Hückel no toma en cuenta la variación de la constante dieléctrica de la solución comparada con la del disolvente. En realidad la magnitud $\varepsilon$ disminuye, ya que los dipolos del disolvente se orientan según el campo formado por los iones (efecto de saturación dieléctrica). En soluciones diluidas ese efecto puede despreciar, ya que la parte de disolvente ligada a los iones es pequeña comparada con el total del mismo.

4. La ley límite de Debye—Hückel se ha obtenido considerando los iones como puntos matemáticos [véase las

ecuaciones (III.41) y (III.45)]. Es evidente, que este supuesto será correcto sólo si se refiere a soluciones diluidas, en las que se puede menospreciar el propio volumen de los iones.

La teoría de Debye—Hückel considera sólo la interacción ion—ion de Coulomb e ignora otros tipos de interacción (por ejemplo, la ion—dipolo, la formación de asociados, complejos, etc.). En la segunda aproximación P. Debye y E. Hückel han tenido en cuenta las dimensiones propias de los iones. Para ello se ha tomado la constante de integración $A_1$ en la ecuación (III.36) conforme a la fórmula (III.40), y el potencial de la atmósfera iónica se ha determinado como el límite $[\varphi - \varphi_i]_{r \to a}$. Como resultado final el coeficiente medio de actividad posee la forma

$$\log f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-|\, h\sqrt{J}}{1+\varkappa a} = \frac{|z_+ z_-|\, h\sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}}, \qquad \text{(III.55)}$$

donde el parámetro

$$B = \frac{e_0\,(2N_A 10^3)^{1/2}}{(\varepsilon\varepsilon_0 kT)^{1/2}} = \frac{1{,}6022\cdot 10^{-19}\,(2\cdot 6{,}022\cdot 10^{23}\cdot 10^3)^{1/2}}{(0{,}88542\cdot 10^{-11}\cdot 1{,}3807\cdot 10^{-23})^{1/2}}\,\frac{1}{\sqrt{\varepsilon T}} =$$

$$= \frac{5{,}03\cdot 10^{11}}{\sqrt{\varepsilon T}}\ \text{m}^{-1}\cdot(\text{l/mol})^{1/2}\cdot\text{K}^{1/2}.$$

La magnitud $a$ en su sentido físico corresponde a la distancia hasta la cual pueden aproximarse los centros eléctricos de dos iones. Sin embargo, la solvatación de los

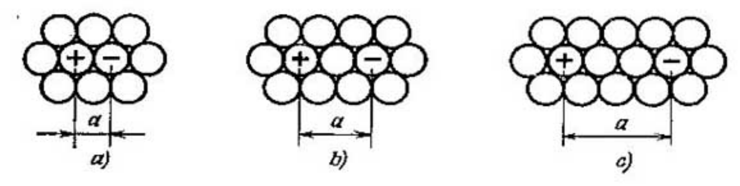



Fig. 9. Distancia mínima entre los iones conforme a diferentes modelos: $a$, contacto directo de los iones; $b$, los iones están separados por una molécula de agua; $c$, los iones están separados por dos moléculas de agua.

iones hace que esa magnitud sea indefinida (fig. 9). Por eso el valor $a$ se escoge partiendo de mejor coincidencia de la fórmula (III.55) con los datos experimentales. De este modo, la fórmula (III.55) es semiempírica. Los resultados del cálculo conforme a ella, si $a = 4{,}8$ Å coinciden con los

datos experimentales para las soluciones acuosas de NaCl a 25° C con una precisión de 1—2% incluso hasta $m = 0,1$. A continuación se exponen los coeficientes de actividad medios para soluciones acuosas de NaCl a 25° C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $m$ . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1 |
| $-\log f_{\pm}^{(N)}$ (experimentales) . . | 0,0155 | 0,0327 | 0,0446 | 0,0859 | 0,1072 |
| $-\log f_{\pm}^{(N)}$ [calculados según (III.55), si $a=4,8$] . . . . . | 0,0154 | 0,0325 | 0,0441 | 0,0844 | 0,1077 |

E. Güntelberg ha propuesto para soluciones acuosas de electrólitos expresar la ecuación (III.55) en forma aproximada más sencilla.

$$\log f_{\pm}^{(N)} \approx -\frac{|z_+z_-|\, h \sqrt{J}}{1+\sqrt{J}}, \qquad \text{(III.56)}$$

lo que equivale a suponer que para todos los electrólitos a 25° C $a = 3,04$ Å. La ventaja de esta fórmula (III.56) es que no contiene constantes arbitrarias y a la vez describe bien el comportamiento de muchos electrólitos incluso hasta $J = 0,1$.

La segunda aproximación de la teoría de Debye—Hückel permite ampliar el diapasón de concentraciones de su empleo. Sin embargo, tampoco esta segunda aproximación puede describir totalmente todo el diapasón de $f_{\pm}^{(N)}$ en función de $m$. Así, según la fórmula (III.55), con valores grandes de $J$ la magnitud $\log f_{\pm}^{(N)}$ tiende al límite igual a $-|z_+z_-|h/aB$. Por otro lado, los valores experimentales de $\gamma_{\pm}$ empiezan a aumentar con altas concentraciones del electrólito (véase fig. 7). En algunas soluciones dicho aumento es muy considerable. Así, por ejemplo, en la solución acuosa de $HClO_4$ si $m = 16$, $\gamma_{\pm} = 500$.

La interacción de atracción de las partículas es la base física de la disminución de la actividad comparada con la concentración. La repulsión mútua de las partículas en la solución, por el contrario, debe provocar un aumento de actividad. En soluciones diluidas de electrólitos la atracción electrostática de los iones resulta dominante: $\gamma_{\pm} < 1$ y decae al elevarse la concentración. Tener en cuenta la dimensión propia de los iones equivale a tener en cuenta las fuerzas de repulsión que impiden a los iones aproximarse a

distancia menor que $a$. La segunda aproximación de la teoría, que tiene en cuenta ese factor conduce a una disminución menos brusca del coeficiente de actividad (fig. 10) y permite describir los datos experimentales dentro de un intervalo de concentraciones más amplio. Sin embargo, en soluciones concentradas la parte mayor de las moléculas del agua está ligada a los iones, así que la adición de nuevas porciones de electrólito deberá ir acompañada de destrucción de las capas de solvatación y superación de las fuerzas de la interacción ion—dipolo, lo cual equivale al predominio de la interacción de repulsión entre iones sobre la interacción de atracción y a las magnitudes $\gamma_{\pm} > 1$. Así, pues, el paso a las soluciones concentradas debe ir acompañado de un brusco aumento de los coeficientes de actividad. Para expresar este aumento de los coeficientes de actividad a altas concentraciones de la solución se ha introducido en la ecuación (III.55) el sumando empírico $CJ$:

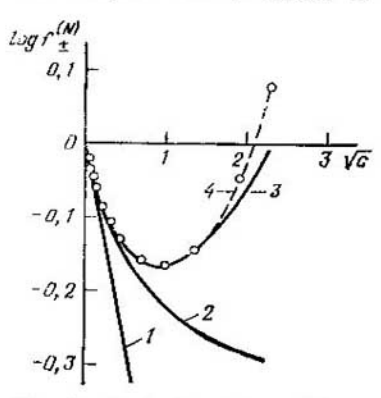



Fig. 10. Variación del coeficiente de actividad medio con la fuerza iónica en la solución acuosa de NaCl:

*1*, primera aproximación de la teoría de Debye—Hückel; *2*, segunda aproximación de la teoría de Debye—Hückel; *3*, tercera aproximación de la teoría de Debye—Hückel; *4*, datos experimentales

$$\log f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_{+}z_{-}|\, h\sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} + CJ, \qquad \text{(III.57)}$$

donde $C$ es constante. La ecuación (III.57) se conoce como tercera aproximación de la teoría de Debye—Hückel. Las constantes $a$ y $C$ elegidas empíricamente permiten expresar los datos experimentales de los coeficientes de actividad hasta concentraciones $m$ del orden de 1—2 (fig. 10).

La ecuación de la tercera aproximación de la teoría de Debye—Hückel posee una forma sencilla, pero la constante $C$ carece de sentido físico determinado. P. Robinson

y R. Stokes (1948) propusieron una interpretación cuantitativa distinta del aumento de $\log f_{\pm}^{(N)}$ a altas concentraciones del electrólito. Según la teoría de Robinson—Stokes la fórmula de la segunda aproximación (III.55) debe aplicarse no a los iones libres, sino a los solvatados cuya fracción molar respecto al disolvente libre se diferencia de la fracción molar de los iones sin capa de solvatación. Particularmente, indican esto los valores experimentales del parámetro $a$ que superan la suma de los radios cristalográficos de catión y anión. De modo que surge la necesidad de establecer la relación entre los coeficientes de actividad $f_{\pm}^{(N)}$ y $f_{\pm\,(\mathrm{solv})}^{(N)}$. En este caso se utiliza el mismo procedimiento que se emplea para establecer la relación entre el coeficiente estequiométrico de actividad del electrólito binario y el coeficiente de actividad verdadera de los iones teniendo en cuenta su disociación parcial (véase las ecuaciones (III.21)—(III.26)). El resultado final se puede expresar como:

$$\log f_{\pm(\mathrm{solv})}^{(N)} = \log f_{\pm}^{(N)} + \frac{n_s}{\nu} \log a_0 + \log \left( \frac{s+\nu-n_s}{s+\nu} \right), \quad \text{(III.58)}$$

siendo $n_s$ el número de hidratación de la sal, o sea, $\nu_+ n_h^+ + \nu_- n_h^-$; $a_0$, la actividad del disolvente; $s = 1000/M_0 m$, la cantidad de moles del disolvente, que corresponden a un mol del soluto anhidro. Equiparando $\log f_{\pm\,(\mathrm{solv})}^{(N)}$ del segundo miembro de la ecuación (III.55), obtendremos

$$\log f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} - \frac{n_s}{\nu} \log a_0 - \log \left( \frac{s+\nu-n_s}{s+\nu} \right). \quad \text{(III.59)}$$

Por cuanto $a_0 < 1$ y $\frac{s+\nu-n_s}{s+\nu} < 1$, ambos sumandos complementarios de la ecuación (III.59) conducen al aumento del coeficiente de actividad comparado con la segunda aproximación de la teoría de Debye—Hückel como se deduce del experimento. Eligiendo los parámetros $a$ y $n_s$ se pueden expresar cuantitativamente los coeficientes de actividad experimentales hasta valores de $J = 2—4$ mol/l. *

* Hablando en rigor, la teoría de Robinson — Stokes permite calcular no el coeficiente de actividad, sino la magnitud sumaria $\log f_{\pm}^{(N)} + \frac{n_s}{\nu} \log a_0$, ya que la actividad del agua $a_0$ se toma de los datos experimentales.

Pese a que la ecuación (III.59), lo mismo que la tercera aproximación de la teoría de Debye—Hückel, contiene dos parámetros empíricos, debe preferirse ésta a la fórmula (III.57), ya que la magnitud $n_s$ posee determinado sentido físico. Si menospreciamos el segundo sumando del segundo miembro de la ecuación (III.59) y suponemos que $n_s/(s+\nu) \ll \ll 1$, la ecuación puede reducirse a la forma

$$\log f_{\pm}^{(N)} \approx -\frac{|z_+z_-|\, h\sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} + \frac{M_0 n_s}{2{,}3\cdot 1000}\, m, \qquad \text{(III.60)}$$

lo que en cierto modo argumenta la tercera aproximación de la teoría de Debye—Hückel. Sin embargo, el coeficiente delante de $m$, calculado utilizando los valores experimentales de $n_s$, resulta considerablemente menor que el $C$. Así, por ejemplo, para soluciones acuosas de NaCl $n_s = 3{,}5$ y, por consiguiente, $M_0 n_s/2{,}3\cdot 1000 = 0{,}027$, mientras que $C = 0{,}055$. Esta divergencia se explica por el menosprecio del segundo sumando del segundo miembro de la ecuación (III.59).

La deficiencia de la teoría de Robinson—Stokes consiste en que los números de solvatación $n_s$, obtenidos al comparar los datos experimentales con la ecuación (III.59), no son aditivos con respecto a iones individuales, por ejemplo, $n_s^{(\mathrm{NaCl})} - n_s^{(\mathrm{KCl})} = 1{,}6$, pero $n_s^{(\mathrm{NaI})} - n_s^{(\mathrm{KI})} = 3{,}0$.

## 4. Aplicación de la teoría de Debye—Hückel a los electrólitos débiles

Cuando se estudian las soluciones de electrólitos débiles es indispensable tener en cuenta las interacciones ion—dipolo e ion—ion. Por eso para el electrólito débil CA, que se disocia conforme a la ecuación $CA \rightleftarrows C^+ + A^-$, la ley de acción de masas debe expresarse en forma:

$$K_t = a_{C+} a_{A-}/a_{CA}, \qquad \text{(III.61)}$$

donde $K_t$ es la constante termodinámica de disociación. Como $a_{C+} = c_{C+} f_+$, $a_{A-} = c_{A-} f_-$ y $a_{CA} = c_{CA} f_{CA}$, es fácil deducir la correlación entre $K_t$ y la constante imaginaria de disociación $K$, determinada por la ecuación (I.7):

$$K_t = \frac{c_{C+} f_+ c_{A-} f_-}{c_{CA} f_{CA}} = K\,\frac{f_+ f_-}{f_{CA}}. \qquad \text{(III.62)}$$

Conforme a la teoría de Debye—Hückel, la distinción entre la actividad y la concentración se condiciona sólo a la interacción de Coulomb. Por eso para partículas sin carga CA $f_{CA} = 1$, y, por consiguiente,

$$K_t = Kf_+f_- = Kf_\pm^2 \qquad \text{(III.63)}$$

o

$$\mathrm{p}K_t = pK - 2\log f_\pm. \qquad \text{(III.64)}$$

Ya que el grado de disociación del electrólito es igual a $\alpha$, la fuerza iónica de la solución será

$$J = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2}(\alpha c + \alpha c) = \alpha c.$$

Por lo que, en soluciones bastante diluidas, a las que es aplicable la teoría de Debye—Hückel,

$$\log f_\pm = -0{,}5\sqrt{\alpha c}. \qquad \text{(III.65)}$$

Así, pues,

$$\mathrm{p}K = \mathrm{p}K_T - \sqrt{\alpha c}, \qquad \text{(III.66)}$$

o sea, p$K$ depende de la concentración del electrólito débil.

Las mediciones en soluciones acuosas diluidas de ácido acético (fig. 11), y también en soluciones acuosas de otros

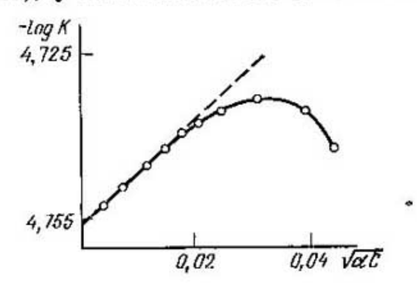



Fig. 11. Variación de la constante de disociación del ácido acético con la concentración

ácidos orgánicos débiles han confirmado la deducción de la dependencia lineal entre p$K$ y $\sqrt{\alpha c}$ con la inclinación prevista por la ley límite de Debye—Hückel. En las soluciones menos diluidas surgen desviaciones de la ecuación (III.66) debidas a la imposibilidad de aplicar la teoría de Debye—Hückel. En las soluciones de compuestos orgánicos, al au-

mentar su concentración, también pueden variar las propiedades del propio disolvente.

La sustitución de concentraciones por actividades también es indispensable al formular la expresión del producto iónico del agua, el producto de solubilidad, las constantes de asociación de los compuestos complejos, y las constantes de disociación de los anfólitos.

## 5. Solubilidad y teoría de Debye—Hückel

Supongamos que la solubilidad de cualquier sal poco soluble $C_{\nu+}A_{\nu-}$ en un disolvente puro es igual a $s_0$ y que la sal disuelta se halla totalmente disociada. En tal caso la concentración de los cationes en la solución será igual a $\nu_+ s_0$, la concentración de los aniones, $\nu_- s_0$, y la regla del producto de solubilidad tomará la forma

$$L_s = (\nu_+ s_0)^{\nu+} (\nu_- s_0)^{\nu-} f_0 = (\nu_+^{\nu+} \nu_-^{\nu-}) s_0^{\nu} f_0^{\nu} \qquad (III.67)$$

o para una sal 1,1-valente

$$L_s = s_0^2 f_0^2, \qquad (III.68)$$

donde $f_0$ es el coeficiente de actividad medio de la sal en su solución saturada. Si se añade a la solución una sal que no contenga iones comunes a la sal poco soluble, entonces

$$L_s = s^2 f^2, \qquad (III.69)$$

donde $s$ es la solubilidad cuando se le añade a la solución una sal ajena; $f$ es el coeficiente de actividad medio. La solubilidad varía debido a las interacciones ion—ion e ion—dipolo. De las ecuaciones (III.68) y (III.69) se deduce que

$$s/s_0 = f_0/f \qquad (III.70)$$

o

$$\log (s/s_0) = \log f_0 - \log f. \qquad (III.71)$$

Utilizando para $f_0$ y $f$ la expresión de la ley límite de Debye—Hückel, obtenemos

$$\log (s/s_0) = | z_+ z_- | h (\sqrt{J} - \sqrt{J_0}), \qquad (III.72)$$

donde $J_0$ es la fuerza iónica de la solución de una sal poco soluble; $J$, la fuerza iónica de la solución en presencia de un electrólito ajeno.

Como para la sal dada a temperatura constante $J_0 =$ const, la teoría de Debye—Hückel prevé la dependencia lineal entre $\log(s/s_0)$ y $\sqrt{J}$ con inclinación $|z_+z_-|h$. Realmente una dependencia semejante se ha obtenido para ioduros de plata, talio, bario, y algunos amoniacatos complejos de cobalto en presencia de cloruro de sodio, nitrato de potasio y otras sales en concentraciones correspondientes a los límites de la aplicación de la teoría de Debye—Hückel.

### 6. Asociación iónica en las soluciones de electrólitos

V. K. Semenchenko en 1924 y N. Bjerrum en 1926 advertieron que los cálculos de la teoría de Debye—Hückel no toman en cuenta la posibilidad de un aproximamiento de iones de cargas opuestas a distancias a las cuales la energía de atracción electrostática de los iones supere a la de su movimiento térmico. A consecuencia de ello se forma de hecho una partícula nueva, el *par iónico*. En soluciones de electrólitos simétricos el par iónico en total no está cargado, pero posee un momento dipolar. En soluciones de electrólitos asimétricos los pares iónicos llevan una carga distinta de la de los iones de la solución y es posible la subsiguiente asociación con participación de estos pares iónicos.

Los pares iónicos se encuentran en equilibrio dinámico con los iones de la solución. El tiempo de vida de cada par iónico es breve, pero en cada momento una porción de los iones se encuentra ligada en pares iónicos, de modo que es indispensable tener en cuenta al realizar el estudio termodinámico, la separación de la solución de un cierto número de iones libres. De forma análoga a la constante de disociación de la teoría de Arrhenius en el proceso de formación de pares iónicos

$$C^+ + A^- \rightleftharpoons C^+, A^- \qquad \text{(B)}$$

se puede introducir la constante de asociación $K_{as}$:

$$K_{as} = a_{C^+A^-}/a_{A^-}a_{C^+}. \qquad \text{(III.73)}$$

Pero esta analogía es sólo externa. Hay que distinguir los pares iónicos de las moléculas covalentes CA, ya que los primeros están formados sólo por fuerzas electrostáticas y la distancia entre las partículas $C^+$ y $A^-$ en estos es mayor que en CA.

N. Bjerrum, aplicando la función radial de la distribución de iones en las proximidades del ion central, ha calculado la probabilidad $W$ de ubicación de un ion en un determinado elemento esférico del volumen de grosor $dr$ a distancia $r$ del ion central y ha determinado que la dependencia entre $W$ y $r$ tiene un mínimo claramente expresado a $r_{mín} = \frac{|z_+z_-| e_0^2}{8\pi e_0 \varepsilon kT}$. La magnitud $r_{mín}$ a 20° C es igual a 3,56 Å para la solución acuosa del electrólito 1,1-valente y 14,2 Å para el electrólito 2,2-valente. N. Bjerrum presuponía que se forman pares iónicos cuando los iones se aproximan a una distancia $r < r_{mín}$. La integración de la función $Wdr$ comprendida en los límites desde $r$ igual a la suma de los radios de los iones hasta $r_{mín}$ permite hallar la fracción de los pares iónicos en la solución y, por consiguiente, también la constante de asociación $K_{as}$. La teoría de Bjerrum indica que la probabilidad de que se formen pares iónicos aumenta al aumentar las cargas de los iones y al disminuir la constante dieléctrica del disolvente. Se han confirmado tales deducciones al estudiar las soluciones de ferrocianuro de lantano, $LaFe(CN)_6$, en el agua y en las mezclas de agua con etanol, glicol, acetona, dioxano, y glicina, y las soluciones de nitrato de tetraisoamilamonio en diferentes mezclas de agua con dioxano.

La teoría de Bjerrum es aproximada, ya que parte del modelo esférico de iones sin tener en cuenta la naturaleza molecular discontinua del disolvente, la solvatación de pares iónicos y otros efectos. Por eso se ha intentado perfeccionarla, en particular, R. Fuoss y C. Kraus. A medida que se va acumulando material experimental ha ido surgiendo la necesidad de introducir una clasificación de asociaciones iònicas subdividiéndolas en los siguientes tipos: a) pares iónicos de contacto, en los cuales el catión y el anión se hallan en contacto inmediato entre sí; b) pares iónicos solvatados, en los cuales el catión y el anión están enlazados entre sí a través de una sóla molécula del disolvente; c) pares iónicos separados por solvatación (o friables), en los cuales las fuerzas electrostáticas mantienen unidos al catión y al anión, pero entre ellos hay una considerable cantidad indefinida de moléculas del disolvente; d) combinaciones catiónicas aniónicas y neutros iónicos triples, llamadas formaciones de claster del tipo $C^+A^-C^+$, $A^-C^+A^-$, $A^-C^{2+}A^-$, etc. e) cuadrípolos, por ejemplo, $C^+A^-C^+A^-$, etc.

Las investigaciones espectrofotométricas de las soluciones, por métodos RPE y RMN confirman la existencia de pares iónicos.

La unión de iones en pares y agregados más complejos influye en la conductividad de las soluciones y se refleja en la actividad química de los iones en la catálisis homogénea y en múltiples reacciones orgánicas con partículas cargadas. Por eso el concepto de los pares iónicos se utiliza ampliamente cuando se estudian el mecanismo y las regularidades de las reacciones iónicas en fase líquida.

### 7. Enfoques actuales de describir las propiedades termodinámicas de las soluciones de electrólitos

Se emprenden y siguen emprendiéndose múltiples intentos de deducir las correlaciones cuantitativas para propiedades termodinámicas de soluciones, que abarquen un intervalo más amplio de concentraciones que la teoría clásica de Debye—Hückel. Estos intentos pueden dividirse en dos amplias corrientes: a) empírica o semiempírica; b) teórica, basada en los métodos de la física estadística y cuántica.

La primera corriente parte del análisis de algunas regularidades establecidas experimentalmente y de las posibilidades de su generalización. Por ejemplo, según H. Harned y B. Owen, los datos experimentales de los coeficientes de actividad dentro de un intervalo de concentraciones de hasta 4 mol/l se describen bien por la ecuación

$$\log f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+z_-|\, h\sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} + CJ + DJ^2. \qquad \text{(III.74)}$$

El enfoque semiempírico propuesto por G. I. Miculin se basa en la siguiente ecuación para la energía libre de la solución de electrólito:

$$G = G_0 + RT \ln \Phi_1 - N\Phi_2, \qquad \text{(III.75)}$$

donde $G_0$ refleja las propiedades del agua y del electrólito en una solución infinitamente diluida; la función $\Phi_1$ sólo depende de la concentración de las partículas que forman la solución; $N$ es el número de moles del electrólito; la función $\Phi_2$ se halla en compleja dependencia de la concentración de la solución, la temperatura y la presión y refleja la desviación de la solución real de la ideal. Para la función

$\Phi_2$ se ha propuesto la expresión

$$\Phi_2 = RT\,(a + b\sqrt{c}), \tag{III.76}$$

donde $a$ y $b$ son los coeficientes que dependen de la presión, la temperatura y la naturaleza del electrólito. Mediante la ecuación (III.76) se pueden calcular los coeficientes de actividad del electrólito y otras características termodinámicas suyas en soluciones concentradas y también resolver el problema de cuál debe ser la distribución de la densidad de las cargas en torno al ion.

Al aplicar el enfoque teórico a las soluciones concentradas de los electrólitos, por una parte, se trataba de precisar el modelo clásico de Debye—Hückel tomando en consideración los siguientes efectos: 1) el volumen propio de los iones; 2) las variaciones de la constante dieléctrica en las proximidades de los iones, debidas a la saturación dieléctrica del disolvente; 3) las variaciones de la constante dieléctrica macroscópica en el seno de la solución en función de la concentración; 4) las variaciones de la cantidad del disolvente «libre»; 5) las variaciones de la energía de solvatación de los iones con la concentración; 6) la posibilidad de asociación de algunos iones; 7) las variaciones de la estructura de la solución con la concentración; 8) la disociación incompleta; 9) la interacción específica de los iones. La deficiencia común de los trabajos de esta corriente* es lo que cada uno de ellos toma en cuenta, por regla general, sólo uno o dos efectos mencionados. Por lo que tales trabajos no brindan una descripción de todo el conjunto de las propiedades de las soluciones sin recurrir a supuestos complementarios no implícitos en las premisas iniciales de la teoría.

En la etapa actual ofrecen un mayor interés trabajos de otra corriente teórica**, en los cuales se intenta calcular las propiedades termodinámicas y cinéticas de las soluciones partiendo del concepto de su estructura molecular iónica, utilizando el aparato estadístico general de Gibbs y el método de las funciones correlativas de Bogoliúbov. El

---

* Siguen esta corriente los trabajos de V. LaMer y K. Sandved, N. Bjerrum, R. Fuoss y C. Kraus, M. Eigen y E. Wikke, etc.

** Desarrollaban esta corriente teórica J. Kirkwood, J. Mayer, G. Falkenhagen, A. E. Glauberman y I. R. Yujnovsky, G. A. Martínov, V. A. Kiriánov, V. S. Krilov, Yu. A. Chizmadjhev, V. S. Markin, etc.

enfoque estadístico examina las funciones de distribución de las probabilidades de situaciones de complejos de una, dos, tres, etc. partículas en la solución. Luego, para todo el conjunto de esas funciones se plantea un sistema de ecuaciones integrodiferenciales, cuya resolución se logra a veces realizar consecutivamente mediante los métodos del desarrollo asimptótico según los grados de un pequeño parámetro especialmente elegido. La energía potencial del sistema de partículas que reaccionan entre sí puede presentarse como suma de energías de todas las interacciones pares. Por eso en el caso dado la función binaria de la distribución juega un papel particular.

La elección de la función binaria de distribución para los sistemas que incluyen la interacción de Coulomb, tropieza con grandes dificultades. A todas las distancias $r$, a excepción de las muy pequeñas, para la función binaria $g_{ij}(r)$, se puede aplicar con bastante precisión la expresión:

$$g_{ij}(r) = \exp(-r_\delta e^{-\varkappa r}/r), \qquad \text{(III.77)}$$

donde $r_\delta = |z_i z_j| e_0^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon\, kT$, $z_i$ y $z_j$ son las cargas de los iones; $1/\varkappa$ es el radio de Debye.

La discrepancia de las actuales teorías estadísticas se observa fundamentalmente al pasar las funciones de distribución a distancias pequeñas. El cálculo teoríco del potencial de la interacción de las partículas a distancias pequeñas es sumamente complicado y por ahora no existe un método unívoco de realizarlo, ya que a tales distancias junto a las fuerzas de repulsión y las de Coulomb juegan un papel considerable las fuerzas de dispersión mecánico-cuánticas y otras. Además, al precisar el comportamiento de la función binaria de distribución a pequeñas distancias entre iones (soluciones concentradas) es indispensable tener en cuenta la estructura microscópica del disolvente.

Por todo ello suscita particular interés la elaboración de la teoría estadística de soluciones iónicas utilizando el potencial de acción breve de carácter arbitrario. Conforme a esa teoría la ecuación de cálculo para coeficientes de actividad puede exponerse como

$$\log f_{\pm} = \log f_{\text{K}} + \omega c - c\beta(c), \qquad \text{(III.78)}$$

donde el término $\log f_{\text{K}}$ comprende la aportación condicionada a la interacción electrostática de los iones; el término $\omega c$ proporciona la corrección al volumen propio de los iones;

el término $c\beta(c)$ caracteriza la interacción específica de los iones, con la particularidad de que

$$\beta(c) = \text{const} \int_{r_{cr}}^{r_s} r^2 \exp(-g_{ij}) \{\exp[U_{ij}(r)] - 1\} dr \qquad \text{(III.79)}$$

donde $g_{ij}$ es la función correlativa binaria para la componente de Coulomb del potencial de la interacción interiónico; $U_{ij}$, el potencial de acción breve de carácter arbitrario, empleado en la región $r_{cr} < r < r_s$ ($r_{cr}$ es el radio cristalográfico del ion, $r_s$ es el radio de la esfera de solvatación de los iones).

Este enfoque ha permitido desarrollar de modo cuantitativo el concepto de la interacción específica de los iones en las soluciones y mostrar que al aproximarse los iones se revelan los efectos no coulómbicos a causa de la desolvatación de los iones (al superponerse las esferas de solvatación) y de la solvatación de los pares iónicos vistos como un todo (Yu. M. Kessler). Simultáneamente se elaboró, partiendo de datos experimentales, el método de valoración de la forma verdadera de las curvas del potencial de acción próxima.

## 8. Polielectrólitos

Se llaman polielectrólitos los compuestos polímeros que contienen grupos ionógenos (o sea, capaces de formar iones). En una solución de polielectrólito se hallan macroiones, cuyos grupos con carga están ligados entre sí por enlaces químicos, y una cantidad equivalente de iones opuestos. Al diluir las soluciones de electrólitos corrientes la distancia entre los iones aumenta, mientras las fuerzas de interacción disminuyen. En los polielectrólitos los grupos cargados del macroión siempre están situados a pequeña distancia entre sí, lo que condiciona, en primer lugar, las peculiaridades del comportamiento de las soluciones de polielectrólitos. Además, las dimensiones del macroión de polielectrólito superan en algunos órdenes a las de los iones opuestos.

Los polielectrólitos se subdividen en poliácidos, polibases y polianfólitos. Los poliácidos y polibases se dividen en fuertes (los que están ionizados prácticamente por completo

a cualquier pH) y débiles, cuya carga se determina por las constantes de disociación de los grupos ionógenos y por el pH de la solución. De ejemplo de poliácidos fuertes sirve el ácido polietilensulfónico

$$\sim\!-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3^-H^+}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3^-H^+}{\underset{|}{CH}}-\!\sim$$

el ácido poliperfluoropropilensulfónico, el poliestirolsulfónico y el polifosfórico (polímero inorgánico). Un ácido débil es el poliacrílico

$$\sim\!-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-\!\sim$$

así como los ácidos naturales: poligalacturónico, algínico, poliúrico, etc. Las bases polímeras débiles son polímeros que contienen átomos de nitrógeno, capaces de asociar un protón en medios acuosos, por ejemplo, la poli-4-vinilpiridina. Al alquilar los átomos de nitrógeno, la fuerza de las bases aumenta. En la cadena de los polianfólitos hay grupos ácidos y básicos. El copolímero de ácido metacrílico y 4-vinilpiridina es un ejemplo de estos compuestos. La carga sumaria de los iones polianfólitos depende del pH de la solución y cambia el signo en el punto isoeléctrico. Las proteínas y los ácidos nucleicos son polianfólitos. Los polielectrólitos pueden ser lineales y reticulados espacialmente. Estos últimos se emplean como materiales intercambiadores de iones.

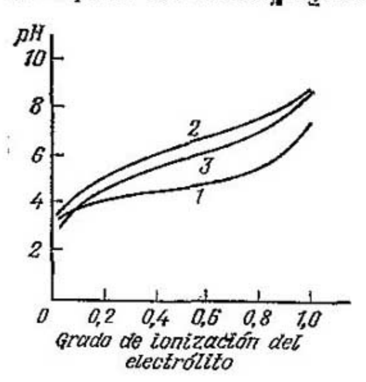



Fig. 12. Curvas de titulación potenciométrica de las soluciones acuosas:

*1*, del ácido propiónico; *2*, del ácido poliacrílico; *3*, del ácido poliacrílico en presencia de NaCl 0,1N

Las propiedades de los polielectrólitos se diferencian notablemente de las de los electrólitos corrientes de bajo peso molecular. Lo dicho demuestran las curvas de titulación de sus soluciones. El método de titulación es el más

sencillo, más directo y más elaborado para investigar las soluciones de polielectrólitos. En la fig. 12 se comparan las curvas de titulación del ácido poliacrílico y de su análogo de bajo peso molecular, el ácido propiónico. El ácido polímero se comporta como un ácido más débil, aunque en ambos ácidos los grupos ionógenos son iguales. Se comprende el fenómeno si se tiene en cuenta que al aumentar el grado de ionización $\alpha_i$ aumenta la carga de macroión y, por consiguiente, el trabajo realizado para arrancar el protón del grupo ionógeno, o sea, a medida que se ioniza el poliácido se comporta como un electrólito cada vez más débil. Si añadimos a la solución del polielectrólito cierta cantidad de un electrólito corriente los iones de éste último apantallan la carga del macroión y la curva de titulación se aproximará a la de titulación del ácido de bajo peso molecular.

Por lo tanto, el grado de ionización del polielectrólito débil con $N$ grupos ionógenos depende de $N$ constantes de ionización diversas. El alejamiento del primer protón del poliácido se caracteriza por la constante de disociación $K_0$, que no está alterada por la influencia electrostática de otros grupos, y la energía libre de la reacción de disociación del primer grupo es igual a $-kT \ln K_0$. Designemos $K_n$ la constante de disociación de un cierto grupo $n$-ésimo. La energía libre de disociación de este grupo será entonces $-kT \ln K_n$. Como en el momento del desprendimiento del grupo $n$-ésimo el macroión ya posee la energía electrostática libre $G_{el}$, podemos escribir

$$-kT \ln K_n = -kT \ln K_0 + \partial G_{el}/\partial n, \qquad \text{(III.80)}$$

donde $\partial G_{el}/dn$ caracteriza la variación de la energía electrostática libre del macroión al aumentar su carga en una unidad. El grado de ionización del polielectrólito será $\alpha_i = n/N$, y por lo tanto

$$K_n = \frac{[H^+]\,n}{N-n} = \frac{[H^+]\,\alpha_i}{1-\alpha_i}. \qquad \text{(III.81)}$$

De las ecuaciones (III.80) y (III.81) obtendremos

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_0 + \log\frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} + \frac{0{,}434}{kT}\,\frac{\partial G_{el}}{\partial n}. \qquad \text{(III.82)}$$

De donde se deduce que

$$G_{el}/N = 2{,}303kT \int\limits_0^{\alpha_i} \left(\mathrm{pH} - \log\frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} - \mathrm{p}K_0\right) d\alpha_i, \qquad \text{(III.83)}$$

o sea, la magnitud $G_{el}/N$ es igual al área debajo de la curva en coordenadas:

$$\left(\mathrm{pH}-\log\frac{\alpha_i}{1-\alpha_i}-\mathrm{p}K_0\right)-\alpha_i.$$

Las curvas de titulación para el polielectrólito dado, cuyas moléculas poseen distintas cadenas pero de longitud suficiente, no dependen de esta última, o sea que la mayor aportación a la energía electrostática libre la proporciona la interacción de los grupos más próximos. Suelen complicar el curso de las curvas de titulación la agregación y transformaciones de conformación. El método de titulación potenciométrica permite investigar esos fenómenos.

Las teorías estadísticas de los polielectrólitos pueden considerarse como intento de emplear el enfoque de Debye—Hückel para describir el comportamiento de iones multivalentes. Dichos enfoques incluyen el cálculo del potencial del campo electrostático de un macroión de conformación dada de antemano. Habitualmente se utilizan modelos esféricos o en cadena de los macroiones, lo que significa que son utilizables las correspondientes teorías para determinados grupos de polielectrólitos. Al calcular el potencial en modelos esféricos se supone una distribución uniforme continua de la carga o bien sobre la superficie o bien en el seno de la esfera. En los modelos de «varilla rígida» el macroión se considera como un cilindro con cargas distribuidas sobre la superficie o en el seno de la esfera, o con cargas equidistantes discretas. Se han enunciado las teorías basadas en un modelo de cadena casualmente enroscada con cargas discretas puestas sobre ella. En torno a cada carga fijada se crea una atmósfera iónica, análoga a la existente en la solución del electrólito de bajo peso molecular con una fuerza iónica que corresponde a la concentración de iones móviles. Para el potencial del campo electrostático se emplea la ley límite de Debye—Hückel.

Para la energía electrostática libre de la solución de polielectrólito se ha obtenido la siguiente expresión:

$$G_{el}=(n^2e_0^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon h)\ln[1+(6h/\varkappa NA^2)]+$$
$$+kT\left[A^{-1}\int_0^h\beta\,dh-2\ln h\right], \qquad \text{(III.84)}$$

donde $\beta$ es la función inversa de Langevin $L^{-1}(x)$ de al variable $x = h/NA$; $A$ es la longitud de un eslabón de la cadena polímera; $\varkappa$, la magnitud inversa al radio de Debye; $h$, la distancia entre los extremos del macroión. De donde se deduce que

$$\left(\frac{\partial G_{el}}{\partial n}\right)_{\varkappa,\,h} = \frac{ne_0^2}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon h}\ln\left(1+\frac{6h}{\varkappa NA^2}\right). \qquad \text{(III.85)}$$

La variación de la energía electrostática libre puede hallarse experimentalmente por medio de las curvas de titulación. La comparación del cálculo y el experimento muestra el carácter aproximado de la correlación (III.85).

De la ecuación (III.84) se puede obtener la expresión para el coeficiente de actividad $f_i$ de los iones móviles en la solución del polielectrólito. Puesto que $kT \ln f_i = n_p (\partial G_{el}/\partial n_i)$, tendremos

$$-\ln f_i = \left(n_p z_i^2 e_0^2 / 8\pi h \varepsilon_0 \varepsilon kT \sum n_i\right)[\chi(1+\chi)], \qquad \text{(III.86)}$$

donde $n_i$ es el número de iones $i$-ésimos; $n_p$, el número de moléculas del polímero en unidad de volumen; $\chi = 6h/\varkappa NA^2$. La ecuación (III.86) describe aproximadamente las dependencias experimentales de los coeficientes de actividad en función de la concentración del polímero y de la concentración de la sal en la solución del electrólito. En el comportamiento de los polielectrólitos juega un gran papel la fijación de los iones opuestos por el macroión, condicionada a la interacción de Coulomb, y prevista por las teorías electrostáticas generales, pero además, posiblemente se deba a la interacción específica entre los iones pequeños y el macroión.

*Capítulo IV*

# FENÓMENOS DE DESEQUILIBRIO EN LAS SOLUCIONES DE LOS ELECTRÓLITOS

## 1. Característica general de los fenómenos de desequilibrio en las soluciones de electrólitos

Las interacciones ion—dipolo e ion—ion anteriormente expuestas corresponden a condiciones de equilibrio, en las que el estado macroscópico del sistema, caracterizado por

las funciones termodinámicas, no varía en el tiempo. Mas el equilibrio en las soluciones de electrólitos siempre es dinámico, promediado en el tiempo y volumen. Las partículas de la solución (iones y dipolos del disolvente) se hallan en continuo movimiento caótico, que se realiza por saltos periódicos de uno a otro lugar. Pero estos traslados de las partículas por término medio se compensan, por lo que en condiciones de equilibrio no se efectúa la transición macroscópica orientada de iones y dipolos. Los equilibrios iónicos que se observan en la solución del electrólito también tienen carácter dinámico. Por ejemplo, la reacción:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

transcurre en ambas direcciones, pero las velocidades de los procesos directo e inverso en equilibrio son iguales, por lo que la concentración media de iones y moléculas no disociadas en la solución es constante. Se pueden provocar fenómenos de desequilibrio en la solución de electrólito por los métodos siguientes: 1) alterando las concentraciones (más exactamente, actividades) de la sustancia disuelta en una parte de la solución con respecto a la otra, sin que varíe la composición química de la solución; 2) aplicando un campo eléctrico que provocará un desplazamiento orientado de las partículas cargadas, 3) variando la composición de la solución con respecto a la concentración de equilibrio de las sustancias posibles para el sistema dado.

En el primer método la cantidad de saltos de la partícula dada i-ésima hacia la disminución de su concentración resulta mayor que la cantidad de saltos de dicha partícula en la dirección contraria. A consecuencia de lo cual surge el *flujo de difusión*. Ya que el proceso de desequilibrio en el sistema electroquímico (véase la fig. 1) por ejemplo, la electrólisis en la solución, va acompañado de variación de la concentración de las sustancias reaccionantes en las proximidades de la superficie de los electrodos comparada con la concentración de las mismas sustancias dentro del volumen de la solución, las regularidades de la difusión de iones están directamente vinculadas a la electroquímica.

En el segundo método la aplicación del campo eléctrico modifica la probabilidad de los saltos de las partículas cargadas en dirección del campo y en dirección contraria; para los cationes la cantidad de saltos en dirección del campo supera la en dirección opuesta. Para los aniones se

observa el fenómeno contrario. Así, pues, debido a la aplicación del campo eléctrico surgen *flujos de migración* de cationes y aniones. La migración de éstos, que constituye la base de la *conductibilidad* o *conductividad eléctrica* de los electrólitos, es consustancial del trabajo de los sistemas electroquímicos y está vinculada a la electroquímica.

En el tercer método, al variar la composición de la solución, se altera el equilibrio químico y se provoca una reacción química durante la cual se restablece el equilibrio iónico. Las reacciones iónicas en las soluciones de los electrólitos son un caso particular de reacciones químicas homogéneas y los investiga, en lo fundamental, la cinética química. La peculiaridad distintiva de muchas esas reacciones es su mayor velocidad comparada con otros procesos en las soluciones. Algunas de las reacciones iónicas, por ejemplo, la asociación del anión del radical ácido y el ion hidronio, transcurren sin energía de activación y se caracterizan por constantes de velocidad del orden de $10^{11}$ l/mol·s.

A veces el proceso de electrólisis va acompañado de la transformación química de las sustancias reaccionantes, o de los productos de la reacción en la capa inmediata al electrodo de la solución de electrólito. Así, por ejemplo, en la reducción electroquímica del ácido pirúvico sobre el cátodo de mercurio en condiciones determinadas, participan en la reacción electródica solamente las moléculas no disociadas de este ácido, mientras que la solución contiene principalmente iones $H_3O^+$ y $CH_3COCOO^-$. Por eso precede a la reacción electródica una reacción química homogénea

$$CH_3COCOO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COCOOH + H_2O$$

cuyas regularidades cinéticas influyen en la velocidad de todo el proceso electroquímico. En tales condiciones las mediciones electroquímicas permiten determinar la constante de velocidad de la reacción química correspondiente. Pero actualmente la cinética de las reacciones iónicas se investiga, en lo fundamental, por métodos de relajación.

## 2. Difusión y migración de los iones

La difusión y migración de los iones se condicionan a mayor cantidad de saltos de iones en unidad de tiempo en una dirección determinada comparada con otras direcciones. El tratamiento estadístico de tales procesos muestra que

el flujo de difusión $j_d$, o sea, la cantidad de partículas que se difunden a través de un área unitario por unidad de tiempo, es proporcional a su concentración $c_i$ y al gradiente de su potencial químico

$$j_d = k_d c_i \operatorname{grad} \mu_i, \tag{IV.1}$$

donde $k_d$ es la constante de proporcionalidad que puede expresarse por medio de la longitud media $l$ de los saltos de ion y por la energía de activación $\Delta G^{\neq}$ indispensable para dichos saltos:

$$k_d = \frac{l^2}{2hN_A} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right), \tag{IV.2}$$

donde $h$ es la constante de Planck; $N_A$, la constante de Avogadro; el signo «—» en la ecuación (IV.1) indica que las partículas se trasladan en dirección contraria al aumento de concentración. La ecuación (IV.1) puede transformarse

$$j_d = -D_i \operatorname{grad} c_i, \tag{IV.3}$$

donde

$$D_i = k_d RT\left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right); \tag{IV.4}$$

$D_i$ es el coeficiente de difusión. La ecuación (IV.3) se conoce como primera ley de Fick.

Por otra parte, el flujo de migración $j_m$ resulta proporcional a la concentración de iones $c_i$ y al gradiente del potencial eléctrico:

$$j_m = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \operatorname{grad} \varphi. \tag{IV.5}$$

En este caso la constante de proporcionalidad es la magnitud $u_i$, denominada *velocidad absoluta del movimiento del ion*, ya que determina velocidad media del movimiento de un ion teniendo el campo eléctrico la intensidad unitaria ($X = 1$ V/m): $u_i = v_i/X$; donde $v_i$ es la velocidad de transporte de iones, m/s. El signo «—» en la ecuación (IV.5) se debe a que la dirección del movimiento de cationes ($z_i > 0$) coincide con la del campo $X$, y $X = -\operatorname{grad} \varphi$.

En un caso general, el ion se mueve como bajo la acción del gradiente del potencial químico tanto bajo la acción del gradiente del potencial eléctrico. Por lo que el flujo general de iones es la suma de flujos de difusión y de migra-

ción

$$j = j_d + j_m \qquad (IV.6)$$

y la fuerza resultante que actúa sobre el ion es el *gradiente del potencial electroquímico*, determinado por la correlación

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \qquad (IV.7)$$

así que

$$\text{grad } \bar{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{ grad } \varphi. \qquad (IV.8)$$

Si los iones de clase $i$ no se transportan por término medio en la solución, o sea, $j_d + j_m = 0$, entonces grad $\bar{\mu}_i = 0$. De la ecuación (IV.8) se deduce que en tal caso

$$\text{grad } \mu_i = - z_i F \text{ grad } \varphi. \qquad (IV.9)$$

Es decir, la distribución invariable en el tiempo de una clase dada de iones en una solución no corresponde obligatoriamente a grad $\mu_i = 0$ y grad $\varphi = 0$, sino que puede ser el resultado de la compensación mútua de gradientes de potenciales químico y eléctrico. Lo dicho permite establecer la relación entre la velocidad absoluta del movimiento de ion $u_i$ y el coeficiente de difusión $D_i$. De las ecuaciones (IV.5) y (IV.9), si $j_d + j_m = 0$, se deduce que

$$j_d = -j_m = -\frac{u_i c_i}{|z_i| F} \text{ grad } \mu_i. \qquad (IV.10)$$

Comparando las ecuaciones (IV.1) y (IV.10), obtenemos

$$k_d = u_i / |z_i| F, \qquad (IV.11)$$

lo que después de la sustitución en (IV.4) da

$$D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right). \qquad (IV.12)$$

Si $c_i \to 0$ $f_i \to 1$, $D_i = D_i^0$ y $u_i = u_i^0$, y por lo tanto

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F} u_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0} u_i^0. \qquad (IV.13)$$

La fórmula (IV.13) se denomina ecuación de Nernst—Einstein y relaciona el coeficiente de difusión, siendo la dilución infinita con la velocidad absoluta del movimiento de ion también si $c \to 0$.

Comparando las fórmulas (IV.2) y (IV.11) se puede obtener la dependencia de la velocidad absoluta del movimiento de ion $u_i$ en función de la longitud media y de la

energía de activación de los saltos del ion en la solución de electrólito:

$$u_i = \frac{l^2 e_0 \mid z_i \mid}{2h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right). \qquad \text{(IV.14)}$$

Examinemos la difusión del electrólito $M_{\nu+}A_{\nu-}$ (fig. 13) que se disocia por completo en iones $M^{z+}$ y $A^{z-}$ desde la región de la solución con concentración $c_1$ hasta la de concentración $c_2$ ($c_1 > c_2$). Si los coeficientes de difusión de cationes y aniones son iguales entre sí, el proceso no se diferencia en nada del de la difusión corriente de partículas sin carga. Pero si $D_+ \neq D_-$, en las soluciones de electrólitos

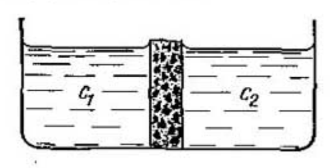



Fig. 13. Contacto entre dos soluciones de diferente concentración, que conduce a la aparición del potencial de difusión

aparecen fenómenos específicos. Supongamos, que $D_- > D_+$ (por ejemplo, en la solución acuosa de NaCl). En tal condición en el momento inicial del proceso de difusión los aniones se transportarán de izquierda a derecha (fig. 13) con mayor velocidad que los cationes, lo que producirá la separación espacial de las cargas y aparecerá un campo eléctrico, que acelerará el movimiento de los cationes y frenará el de los aniones. Por lo tanto, al cabo de un cierto intervalo de tiempo las velocidades de transporte de cationes y aniones serán iguales ($v_+ = v_-$) y en esas condiciones se puede ya hablar de un flujo general del electrólito. Sin embargo, no es un flujo de difusión corriente, ya que entre ambas regiones de la solución con concentraciones $c_1$ y $c_2$ se establece una diferencia de potencial estacionaria el llamado *potencial de difusión* $\Delta\varphi_{dif}$.

Para simplificar las correlaciones cuantitativas que describen el sistema a estudiar, supongamos que la correlación de Nernst—Einstein es válida no sólo en solución infinitamente diluida, sino también siendo finitas las concentraciones de iones $M^{z+}$ y $A^{z-}$. Para flujos generales de

cationes y aniones, teniendo en cuenta las fórmulas (IV.3), (IV.5) y (IV.13), obtendremos

$$j_+ = -D_+ \operatorname{grad} c_+ - \frac{z_+F}{RT} D_+c_+ \operatorname{grad} \varphi, \qquad \text{(IV.15a)}$$

$$j_- = -D_- \operatorname{grad} c_- + \frac{|z_-|F}{RT} D_-c_- \operatorname{grad} \varphi. \qquad \text{(IV.15b)}$$

La velocidad de transporte de los iones puede determinarse mediante la relación $j_i/c_i = v_i$. Pero como en condiciones estacionarias $v_+ = v_-$, o sea $j_+/c_+ = j_-/c_-$, entonces

$$\frac{D_+}{c_+} \operatorname{grad} c_+ + \frac{z_+F}{RT} D_+ \operatorname{grad} \varphi =$$

$$= \frac{D_-}{c_-} \operatorname{grad} c_- - \frac{|z_-|F}{RT} D_- \operatorname{grad} \varphi. \qquad \text{(IV.16)}$$

Ya que $c_+ = \nu_+ c$ y $c_- = \nu_- c$,

$$\operatorname{grad} c_+/c_+ = \operatorname{grad} c_-/c_- = \operatorname{grad} c/c. \qquad \text{(IV.17)}$$

Resolviendo la ecuación (IV.16) respecto al grad $\varphi$, tomando en consideración las correlaciones (IV.17) obtenemos

$$\operatorname{grad} \varphi = \frac{D_- - D_+}{z_+D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \frac{\operatorname{grad} c}{c}. \qquad \text{(IV.18)}$$

Si sustituimos expresión (IV.18) en una de las correlaciones (IV.16), para la velocidad total de transporte de los cationes y aniones en condiciones estacionarias obtenemos la fórmula

$$v = -\frac{(z_+ + |z_-|) D_+D_-}{z_+D_+ + |z_-| D_-} \frac{\operatorname{grad} c}{c}. \qquad \text{(IV.19)}$$

Por lo tanto, se puede expresar el flujo general del electrólito en forma de

$$j = vc = -D_{ef} \operatorname{grad} c, \qquad \text{(IV.20)}$$

donde

$$D_{ef} = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+D_-}{z_+D_+ + |z_-| D_-}. \qquad \text{(IV.21)}$$

$D_{ef}$ se denomina el coeficiente efectivo de difusión del electrólito. El término «efectivo» refleja que en realidad el transporte de iones en las condiciones estudiadas se realiza no sólo a costa de la difusión, sino también bajo la acción del campo eléctrico.

Si integramos la ecuación (IV.18) dentro de los límites de $c_1$ a $c_2$, podemos obtener para el potencial de difusión la siguiente expresión:

$$\Delta\varphi_{\text{dif}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \qquad \text{(IV.22)}$$

Para el sistema, expuesto en la fig. 13, $\Delta\varphi_{\text{dif}}$ determina la diferencia de potencial entre las partes derecha e izquierda de un recipiente, separado por un tabique poroso. En las condiciones escogidas $D_- > D_+$ y $c_1 > c_2$ la magnitud $\Delta\varphi_{\text{dif}} < 0$; eso corresponde a que la parte derecha del tabique poroso se carga negativamente con respecto a su parte izquierda a costa de una difusión inicial de aniones más rápida. De las ecuaciones (IV.21) y (IV.22) se deduce, que si son iguales los coeficientes de difusión de cationes y aniones $D_{\text{ef}} = D_+ = D_-$, y el potencial de difusión es $\Delta\varphi_{\text{dif}} = 0$.

### 3. Conductividad específica y equivalente de las soluciones de electrólitos

Los flujos de migración de los iones presentes en la solución dada garantizan la conductividad de la solución del electrólito. Para evitar complicaciones debidas a la difusión simultánea, cuando se estudia la conductividad eléctrica de las soluciones se procurará realizar el experimento de modo que durante el movimiento de los iones no surja el gradiente del potencial químico. Ello puede lograrse utilizando corriente alterna. Al aplicar sobre la solución la diferencia de potencial alterna los iones oscilan cerca de una cierta posición media y un grad $\mu_i = 0$.

Se suele determinar la conductividad de la solución mediante un puente de corriente alterna (fig. 14), comparando la resistencia de la célula electroquímica $R_x$ con la de la caja de resistencias $R_m$. Si el puente se halla en estado de equilibrio lo que se aprecia por la carencia de tensión alterna en los bornes del oscilógrafo 0, se cumple la correlación

$$R_x/R_m = R_1/R_2. \qquad \text{(IV.23)}$$

Si se conocen $R_1$, $R_2$ y $R_m$ de la correlación (IV.23) es fácil determinar la resistencia $R_x$. Se obtiene el estado de equilibrio del puente variando la resistencia de la caja de resistencias $R_m$ si $R_1 = \text{const}$ y $R_2 = \text{const}$, o variando la correlación $R_1/R_2$ (mediante el hilo cursor) si $R_m = \text{const}$.

La resistencia de las soluciones se calcula lo mismo que para los conductores metálicos corrientes mediante la fórmula

$$R = \rho l/s, \tag{IV.24}$$

donde $\rho$ es la resistencia específica; $l$, la longitud del conductor (distancia entre los electrodos); $s$, el área de la sección transversal del conductor (para las soluciones, el área de los electrodos). La magnitud $1/\rho = \varkappa$ se denomina *conductividad específica*. De la fórmula (IV.24) se deduce, que

$$\varkappa = l/sR \tag{IV.25}$$

y, por consiguiente, la dimensión de la conductividad específica $\Omega^{-1}\ m^{-1} = S/m$. La conductividad específica

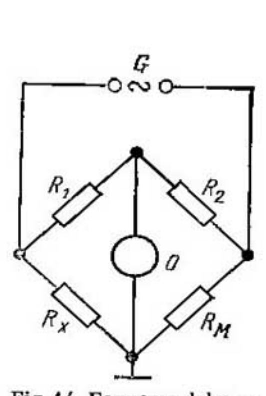



Fig. 14. Esquema del puente de corriente alterna para medir la conductividad:

$R_1$, $R_2$, $R_M$, $R_x$ son resistencias; $G$, generador de corriente alterna; $O$, oscilógrafo

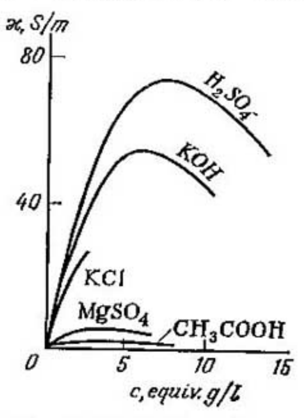



Fig. 15. Variación de la conductividad específica con la concentración en soluciones acuosas

de la solución caracteriza la conductividad eléctrica del volumen de la misma limitado por dos electrodos paralelos, con un área de 1 m² y situados a una distancia de 1 m entre sí.

Por cuanto la resistencia medida $R_x$ depende de la geometría de la célula, de las dimensiones de los electrodos y

de la distancia entre ellos, prácticamente se determina siempre la constante de la célula $\varkappa/R_x = l/s$, utilizando una solución patrón de un valor conocido de $\varkappa$. Por ejemplo, en la solución de KCl, que contiene 0,7453 g de sal en 1 kg a 18° C $\varkappa = 0,0122$ S/m. La dependencia de la conductividad específica de concentración en soluciones acuosas de algunos electrólitos se expone en la fig. 15. Si $c \to 0$ la magnitud $\varkappa$ tiende a la conductividad específica del agua pura que es igual aproximadamente a $10^{-5}$ S/m y está condicionada a la presencia de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ que surgen como resultado de la disociación del agua: $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Cuando se eleva la concentración del electrólito, $\varkappa$ al principio aumenta conforme al aumento del número de iones en la solución. Pero cuanto mayor sea la cantidad de iones en la solución más intensamente se pondrá de relieve la interacción ion—ion que frena el movimiento de los iones y contribuye a su asociación. Por eso casi siempre la variación de la conductividad específica con respecto a la concentración del electrólito pasa por el máximo (fig. 15).

A fin de destacar los efectos de interacción ion—ion la conductividad específica $\varkappa$ se divide entre $z_+\nu_+c$, donde $c$ es el número de moles en unidad de volumen:

$$\Lambda = \varkappa/cz_+\nu_+ = \varkappa/c\,|z_-|\,\nu_-. \qquad \text{(IV.26)}$$

La magnitud $\Lambda$ se denomina *conductividad equivalente* y es la conductividad eléctrica de un volumen de electrólito que contenga 1 equiv. g de la sustancia disuelta que se halla entre dos electrodos paralelos, a una distancia de 1 m entre sí. La dimensión de la conductividad equivalente es igual a $m^2/\Omega \cdot equiv \cdot g = m^2 \cdot S/equiv.g$. Por eso en la fórmula (IV.26) la concentración $c$ debe expresarse en mol/m³: 1 mol/l = $10^3$ mol/m³. Cuanto menor sea la concentración de la solución, mayor parte de su volumen corresponderá a 1 equiv. g y, por consiguiente, tanto mayor área de electrodos cubrirá la solución. De modo que el aumento de la sección transversal del conductor compensa la disminución del número de portadores de corriente en unidad de solución al diluirla. Por eso, si los flujos de migración no dependieran de la interacción ion—ion, $\Lambda$ quedaría constante con cualquier concentración. En sistemas reales la conductividad equivalente depende de la concentración y, además, esta dependencia se manifiesta tanto más intensamente cuanto mayor será la concentración de la solución (fig. 16). Si $c \to 0$

la magnitud $\Lambda$ tiende a su valor límite $\Lambda^\circ$, que corresponde a la ausencia de interacción ion—ion. En soluciones de electrólitos débiles cuya interacción ion—ion conduce a la formación de moléculas neutras ya a concentraciones de iones muy bajas, no se consigue observar experimentalmente la salida de $\Lambda$ hacia el límite.

En solución de electrólito binario portan la corriente cationes y aniones. Por eso la densidad de la corriente en

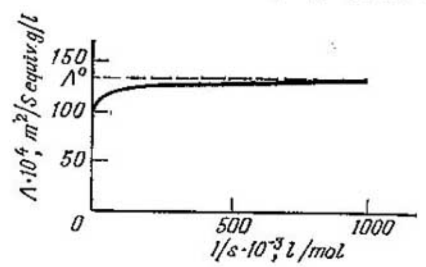



Fig. 16. Variación de la conductividad equivalente con la dilución para la solución acuosa de KCl

condiciones de grad $\mu_i = 0$, conforme a la ecuación (IV.5) puede expresarse por

$$i = z_+ e_0 N_A j_+ + z_- e_0 N_A j_- =$$
$$= - z_+ F u_+ c_+ \text{ grad } \varphi - |z_-| F u_- c_- \text{ grad } \varphi. \qquad \text{(IV.27)}$$

De la condición de electroneutralidad en la solución de un electrólito débil tenemos $z_+ c_+ = |z_-| c_- = \alpha z_+ \nu_+ c = \alpha |z_-| \nu_- c$, por lo tanto, la ecuación (IV.27) puede escribirse como

$$i = - \alpha z_+ \nu_+ c F \text{ grad } \varphi \, (u_+ + u_-). \qquad \text{(IV.28)}$$

Por otra parte, la densidad de la corriente $i$ puede expresarse partiendo de la ley de Ohm, lo que en conjunto con la fórmula (IV.26) da

$$i = - \varkappa \text{ grad } \varphi = - z_+ \nu_+ \Lambda c \text{ grad } \varphi. \qquad \text{(IV.29)}$$

Comparando las ecuaciones (IV.28) y (IV.29), llegamos a la conclusión de que

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-), \qquad \text{(IV.30)}$$

donde las magnitudes $\lambda_+ = Fu_+$ y $\lambda_- = Fu_-$ se denominan *movilidades de los iones*. En las soluciones de electrólitos fuertes, para los cuales $\alpha = 1$,

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \qquad \text{(IV.31)}$$

A una dilución infinita, cuando $\alpha \to 1$, ambas ecuaciones (IV.30) y (IV.31) se transforman en

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \qquad \text{(IV.32)}$$

donde $\lambda_+^0$ y $\lambda_-^0$ son las movilidades (o conductividades eléctricas) límites de los iones.

Las ecuaciones (IV.30)—(IV.32) reflejan la ley de Kohlrausch cuya esencia física es que cationes y aniones transportan la coriente eléctrica en la solución del electrólito independientemente unos de otros. A continuación se exponen las conductividades equivalentes $\Lambda^\circ$ para soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos a 25° C:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Sal . . . . . . . . . . . . . . . | LiCl | NaCl | KCl | RbCl | CsCl |
| $\Lambda^0 \cdot 10^4$, $S \cdot m^2$/equiv. g . . . . . . | 115,0 | 126,5 | 149,9 | 154,2 | 153,6 |

En la teoría de Arrhenius se suponía que las movilidades de los iones no dependen de la concentración (o sea, $\lambda_i = \lambda_i^0$) y la diferencia entre $\Lambda$ y $\Lambda^\circ$ se condiciona sólo a la disociación parcial del electrólito. Con tal supuesto

$$\Lambda = \alpha \Lambda^\circ. \qquad \text{(IV.33)}$$

La fórmula (IV.33) se empleaba para calcular el grado de disociación. Sin embargo, para soluciones de electrólitos fuertes las magnitudes $\alpha$ calculadas mediante la fórmula (IV.33) no coinciden con los resultados de la determinación del grado de disociación por otros métodos. Conforme a la fórmula (IV.33) todos los tipos de interacción ion—ion que conduce a frenar el movimiento de los iones, se reducen a una simple disminución de la concentración de los portadores de corriente. Lo dicho es válido sólo para soluciones diluidas de electrólitos débiles, para los cuales, en la primera aproximación, se puede aplicar la fórmula (IV.33). En tales condiciones se confirma experimentalmente la siguiente dependencia de la conductividad equivalente en función de la concentracion

$$\log \Lambda = \text{const} - 1/2 \log c, \qquad \text{(IV.34)}$$

que se deduce directamente de las ecuaciones (I.9) y (IV.33). Por otra parte, para las soluciones diluidas de electrólitos 1,1-valentes fuertes Kohlrausch obtuvo la correlación empírica

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const}\sqrt{c}, \qquad \text{(IV.35)}$$

que contradice a la teoría de Arrhenius.

### 4. Números de transporte y métodos para determinarlos

Como se deduce de la ley de Kohlrausch, la conductividad equivalente determina la suma de movilidades del catión y del anión. Para hallar la movilidad de un ion aislado hay que conocer complementariamente los *números de transporte* que caracterizan la fracción de la corriente que se transporta por los cationes y aniones. Para un electrólito binario, partiendo de la ecuación (IV.28), obtenemos

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ - u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad \text{(IV.36a)}$$

y

$$t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}, \qquad \text{(IV.36b)}$$

donde $t_+$ y $t_-$ son los números de transporte de catión y anión.

Si la solución contiene unos cuantos electrólitos, el número de transporte del ion $i$-ésimo será igual a

$$t_i = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\sum_k |z_k| c_k \lambda_k} = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\varkappa}. \qquad \text{(IV.37)}$$

En la solución de electrólito binario $t_+ + t_- = 1$. Si en las ecuaciones (IV.36) se sustituyen las magnitudes $\lambda_+^0$ y $\lambda_-^0$, se obtendrán los números de transporte límites $t_+^0$ y $t_-^0$ que caracterizan la fracción de la corriente transportada por cationes y aniones en ausencia de la interacción ion—ion. Si $\lambda_+^0 \neq \lambda_-^0$, esa interacción se refleja en grado desigual en las movilidades de los cationes y los aniones y por lo tanto $t_i \neq t_i^0$.

Veamos los métodos para determinar los números de transporte. Todos ellos se basan en el hecho de que sobre la solución del electrólito se aplica o surge en ésta una dife-

rencia de potencial constante. Si sobre la solución se aplica, mediante dos electrodos, una tensión constante, los cationes comienzan a moverse hacia el cátodo, y los aniones, hacia el ánodo. Supongamos que en las superficies de separación entre los electrodos y la solución no transcurren reacciones electroquímicas. Entonces en las proximidades del cátodo surge un exceso de cationes y cerca del ánodo, un exceso de aniones. Esta separación de cargas debilita el campo eléctrico exterior. Por otra parte, los gradientes $\mu_+$ y $\mu_-$ que surgen cerca del cátodo y del ánodo también se oponen a los flujos de cationes y aniones. Debido a ello al cabo de un lapso muy breve cesa el transporte de los iones en la solución. Otra es la situación que surge si los iones de la solución participan en reacciones electroquímicas en las superficies de separación electrodo—solución. En tal caso las variaciones de la concentración de iones cerca de la superficie de los electrodos se compensan por los flujos de iones en el seno de la solución. De modo que el paso prolongado de la corriente continua a través de la solución del electrólito es posible sólo cuando se efectúan las reacciones electroquímicas sobre la superficie de dos electrodos. Los procesos de transformación de la sustancia sobre los electrodos se someten a las leyes de Faraday:

1) *la cantidad de la sustancia depositada en el electrodo al pasar a través de éste la corriente continua es proporcional a la intensidad de corriente y al tiempo de electrólisis;*

2) *si la cantidad de electricidad que pasa a través del electrodo es constante, la masa de la sustancia depositada es proporcional al equivalente químico de esa sustancia.*

Ambas leyes pueden encerrarse en la fórmula siguiente:

$$n = Q/F, \qquad \text{(IV.38)}$$

donde $n$ es el número de equivalentes gramo de la sustancia que participa en la reacción electroquímica al pasar por la superficie de separación electrodo—solución $Q$ coulombios de electricidad; $F = 96485$ C/equiv. g es el número de Faraday.

Supongamos que la celda electroquímica por la cual pasa la corriente continua, está dividida por tabiques porosos en tres secciones $I—III$ (fig. 17). En cada sección al principio hay una solución de sal $M_{\nu+}A_{\nu-}$ de una concentración dada igual. Ambos electrodos son de metal M que corresponde a cationes $M^{2+}$ (por ejemplo, de cobre para solución de $CuSO_4$).

Veamos qué ocurrirá en la sección $I$ lindante con el cátodo después de pasar 1 faraday (~96500C) de electricidad a través del sistema. Conforme a la fórmula (IV.38) en este caso sobre el cátodo se descargará 1 equiv. g de cationes. Luego, a través del tabique poroso en la sección $I$ entrarán $t_+$ equiv. g de cationes de la sección media y saldrán de la sección $I$ a la sección media $t_-$ equiv. g de aniones. El balance total de cationes y aniones en la primera sección ofrecerá una disminución de $1 - t_+ = t_-$ equiv. g, y como la disminución de aniones en esta sección es la misma, en la suma tendremos una disminución de $t_-$ equiv. g de la sal sin alterar la electroneutralidad de la primera sección. Pero si a través de

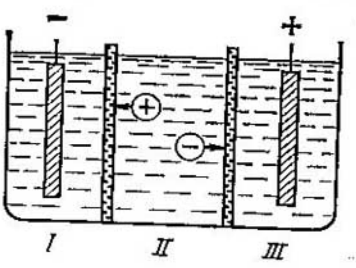



Fig. 17. Esquema para determinar los números de transporte conforme al método de Hittorf

ese sistema hacemos pasar no 1 faraday, sino $Q$ coulombios de electricidad, la disminución de la sal en la sección $I$ será $\Delta n_I = t_- Q/F$ (equiv. g). Conociendo el volumen $V_I$ de la primera sección obtenemos la variación de concentración de la sal en ella después de pasar $Q$ coulombios:

$$\Delta c_I = t_- Q/FV_I. \tag{IV.39}$$

La ecuación (IV.39) constituye la base del método de Hittorf, que determina los números de transporte a partir de la variación de concentración de la solución en la sección lindante con el electrodo.

Para que el empleo del método de Hittorf sea acertado es indispensable que en la superficie de separación electrodo—solución durante el paso de la corriente eléctrica no transcurran procesos secundarios (por ejemplo, descarga de las moléculas del disolvente). Además, el tiempo de paso de corriente no debe ser muy prolongado, a fin de que se pueda menos-

preciar la igualación de la concentración a costa de la difusión a través del tabique poroso. Es por ello que las variaciones de concentración resultan pequeñas lo que eleva los requisitos a los métodos analíticos, mediante los cuales se determina $\Delta c_i$.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (IV.13) y (IV.36), la fórmula para el potencial de difusión (IV.22) para el electrólito 1,1-valente se puede transformar

$$\Delta\varphi_{dif} = (t_- - t_+)\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2}{c_1} = (2t_- - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2}{c_1}. \qquad (IV.40)$$

La ecuación (IV.40) sirve de base a otro método de determinación de los números de transporte, mediante el cual se compone un circuito electroquímico que contiene dos electrodos iguales y una superficie de separación de dos soluciones

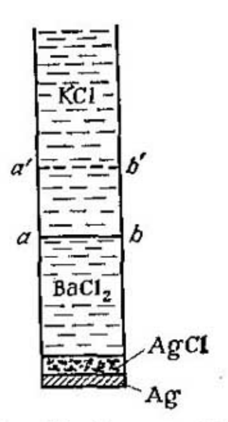



Fig. 18. Esquema para determinar los números de transporte por el método de la superficie de separación móvil

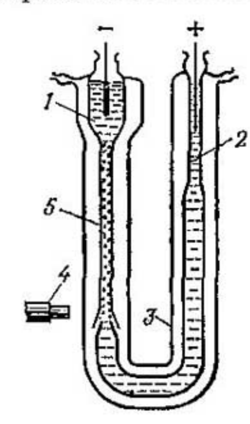



Fig. 19. Estructura de la célula para medir los números de transporte verdaderos conforme al método de Konstantinov:

*1*, espacio catódico; *2*, espacio anódico; *3*, camisa termostatizadora; *4*, microscopio horizontal; *5*, tubo de medición lleno de arena

de igual composición pero de concentraciones distintas. Midiendo la diferencia de potencial en los extremos de este circuito se pueden calcular los números de transporte del catión y del anión.

El tercer método para determinar los números de transporte es el de superficie de separación móvil. Supongamos que las soluciones de dos sales KCl y $BaCl_2$ que poseen el anión común $Cl^-$, están colocadas en un recipiente de forma de tubo vertical estrecho, y de modo tal que presentan una superficie de separación *ab* nítida (fig. 18). En el fondo del tubo está soldado un electrodo de plata. Las concentraciones de las soluciones de KCl y $BaCl_2$ se eligen de forma que en la primera aproximación (con una precisión de 6—10%) se cumpla la correlación reguladora de Kohlrausch

$$t_{K^+}/t_{Ba^{2+}} = c_{K^+}/c_{Ba^{2+}}, \qquad (IV.41)$$

teniendo presente que el número de transporte $t_+$ de la solución inferior debe ser menor que el de la superior, o sea, $t_{Ba^{2+}} < t_{K^+}$. Si se cumplen tales condiciones, al pasar a través del sistema la corriente eléctrica que corresponde al movimiento de cationes de abajo arriba, la superficie de separación de las dos soluciones no resulta confusa y se transporta también arriba. Al pasar un intervalo determinado de tiempo la superficie de separación ocupa la posición *a'b'*. Si en ese tiempo a través del sistema han pasado $Q$ coulombios, la cantidad de electricidad transportada por los cationes $K^+$ es igual a $t_{K^+}Q$. La carga $t_{K^+}Q$ debe ser igual a la de todos los cationes $K^+$ contenidos dentro del volumen $V$ entre los niveles *ab* y *a'b'*. Por eso $t_+Q = z_+Fc_+V$ y en el caso a estudiar

$$t_{K^+} = c_{KCl}FV/Q. \qquad (IV.42)$$

La exactitud de la medición de los números de transporte mediante el método de superficie de separación móvil se determina por la precisión del cálculo de la posición de dicha superficie. Habitualmente se utiliza con este fin la diferencia de los índices de refracción de la solución a investigar (KCl) y de solución indicadora ($BaCl_2$), y un sistema óptico especial registra en cada momento la posición de la superficie de separación.

Los números de transporte calculados mediante la fórmula (IV.42) en el método de superficie de separación móvil en realidad no son exactamente iguales a los de los mismos iones determinados por el método de Hittorf o por la diferencia de potencial en los extremos del circuito electroquímico que contiene la superficie de separación de dos soluciones. Esa diferencia se debe a ciertas variaciones

de volumen $V$ registradas en el método de superficie de separación móvil, producidas por reacciones electródicas. Así, en el caso examinado al pasar la corriente eléctrica se produce el movimiento de cationes y también el transporte de aniones y el proceso electródico de transformación de la plata metálica en cloruro de plata: $Ag + Cl^- - \bar{e} \rightarrow$ $\rightarrow AgCl$. A consecuencia de lo cual surge una variación complementaria de volumen igual a

$$\Delta V = (\bar{V}_{AgCl} - \bar{V}_{Ag} - t_{K^+}\bar{V}_{KCl})Q/F, \qquad (IV.43)$$

donde $\bar{V}_{AgCl}$, $\bar{V}_{Ag}$ y $\bar{V}_{KCl}$ son los volúmenes molares del cloruro de plata, de plata metálica y del cloruro de potasio, respectivamente. Por eso el volumen $V$ que se registra mediante el traslado de la superficie de separación de la posición *ab* a la posición *a'b'* también contiene la magnitud $\Delta V$. Por lo tanto, para obtener los números de transporte de Hittorf mediante el método de superficie de separación móvil hay que introducir una corrección en la fórmula (IV.42)

$$t_{K^+}^{Hitt} = c_{KCl}F(V - \Delta V)/Q = t_{K^+}^{s.m} -$$
$$- (\bar{V}_{AgCl} - \bar{V}_{Ag} - t_{K^+}^{Hitt}\bar{V}_{KCl})\, c_{KCl}. \qquad (IV.44)$$

Ya que $\bar{V}_{AgCl} = 0{,}02578$ l/mol, $\bar{V}_{Ag} = 0{,}01027$ l/mol, $\bar{V}_{KCl} = 0{,}03756$ l/mol, y $t_{K^+}^{Hitt} \approx 0{,}5$, de donde $t_{K^+}^{Hitt} =$ $= t_{K^+}^{s.m.} + 0{,}003\, c_{KCl}$. De este modo, a excepción de soluciones concentradas, la corrección debida a la variación de volumen de la solución es pequeña, pero, posee un valor importante, ya que muestra que los números de transporte determinados por diferentes métodos pueden no coincidir.

Los números de transporte que corresponden al método de Hittorf, son de hecho efectivos (o aparentes), ya que el movimiento de iones va acompañado también por el transporte de las moléculas del disolvente que forman la capa d solvatación lo que se refleja en la variación de concentración en las regiones colindantes a los electrodos. Para valorar el transporte del disolvente al moverse los iones, se introduce en la solución cualquier sustancia neutra (por ejemplo, azucar), cuyas moléculas, como se supone, no entran en la composición de las capas de solvatación de los iones y, por lo tanto, no se transportan con el movimiento de éstos.

En estas condiciones la variación de concentración de la sustancia neutra en el espacio próximo a los electrodos permite calcular la cantidad de disolvente transportado por los iones, y valorar los números de transporte verdaderos. Este método de valoración de números de transporte verdaderos lo ha propuesto V. Washburn. La deficiencia de este método reside en que es prácticamente imposible escoger una sustancia neutra totalmente indiferente, que no participe en el proceso de transporte de la corriente a través de la solución. Por eso el empleo de diferentes sustancias neutras da los números de transporte de Wachburn diferentes.

B. P. Konstantínov y sus colaboradores han elaborado un método carente de fallos de determinación de los números de transporte verdaderos de iones. La estructura de la célula utilizada se expone en la fig. 19. El tubo catódico de medición *5* está lleno de arena cuarzosa cuyos granos poseen diámetros de 20 a 40 μ. En el volumen *1* se vierte la solución a investigar $M_IA$, y en el *2*, la solución indicadora $M_{II}A$. Las concentraciones de las soluciones se escogen conforme a la correlación reguladora de Kohlrausch y, además, $t_{M_{II}} < t_{M_I}$. La superficie de separación entre las soluciones se establece en la parte inferior del tubo *5*. La introducción del relleno arenoso en el tubo de medición *5* produce una gran resistencia hidrodinámica a la solución (particularmente, a concentraciones altas) lo que conduce a que la velocidad del movimiento de la superficie de separación $v_{s.s}$ de ambas soluciones en el tubo *5* resulta directamente igual a la velocidad $v_i$ del movimiento del catión $M_I^+$: $v_{s.s} = v_i$. El número de transporte verdadero del catión $T_+$ se calcula mediante la fórmula

$$T_+ = \frac{v_{s.s}Fsc}{I}, \qquad (IV.45)$$

donde $s$ es el área de la sección transversal del tubo (teniendo en cuenta su variación al rellenarlo con arena); $c$, la concentración de la solución problema, equiv.g/l; $I$, la corriente que pasa a través de la solución.

Los números de transporte verdaderos y aparentes se relacionan por la ecuación:

$$T_i = t_i + \frac{c}{c_d}x, \qquad (IV.46)$$

donde $c$ es la concentración de la solución, equiv.g/l; $c_d$, la concentración del disolvente, mol/l; $x$, la cantidad del

agua transportada. La magnitud $x$ depende de los números de transporte verdaderos $T_+$, $T_-$ y los llamados números (o valores) cinéticos de hidratación de los cationes $n_+$ y aniones $n_-$: $x = T_+n_+ - T_-n_-$. El número cinético de hidratación es la cantidad de moléculas del disolvente que transporta el ion por término medio estadísticamente al moverse dentro del campo eléctrico en la dirección al electrodo correspondiente. Si las mediciones se llevan a cabo en un electrólito, para el cual se puede suponer $n_+ = 0$ o $n_- = 0$, en estas condiciones luego de determinar los números de transporte verdaderos se podrá hallar a su vez el número cinético de hidratación de $n_-$ o $n_+$, respectivamente. En la fig. 20 se exponen las dependencias de los números de transporte verdaderos y aparentes de los iones $Li^+$ en las soluciones de LiCl. La diferencia entre $T_+$ y $t_+$ es grande si son altas las concentraciones y disminuye al diluir las soluciones. En el caso límite de la dilución infinita los números de transporte verdaderos y aparentes deben coincidir. A continuación se exponen los valores de $t_+^0$ y $t_-^0$ para

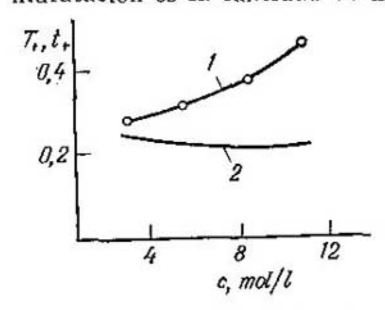



Fig. 20. Dependencia de los números de transporte verdaderos (1) y aparentes (2) de los cationes $Li^+$ de la concentración de soluciones acuosas

*Tabla 5*

NÚMEROS DE TRANSPORTE LÍMITE DE CATIONES ($t_+^0$) EN SOLUCIONES ACUOSAS DE CLORUROS DE LITIO, SODIO, Y POTASIO A DIFERENTES TEMPERATURAS

| Sal | $t_+^0$ a temperatura, °C | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 25 | 45 | 100 |
| LiCl | 0,321 | 0,336 | 0,347 | 0,352 |
| NaCl | 0,393 | 0,396 | 0,404 | 0,406 |
| KCl | 0,498 | 0,490 | 0,487 | 0,479 |

soluciones acuosas de los cloruros de metales alcalinos a 25°C:

| Sal . . . . . . | LiCl | NaCl | KCl | RbCl | CsCl |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_+^0$ . . . . . . | 0,336 | 0,396 | 0,490 | 0,505 | 0,503 |
| $t_-^0$ . . . . . . | 0,664 | 0,604 | 0,510 | 0,495 | 0,497 |

Si $t_i^0 = 0{,}5$ el número de transporte al aumentar la concentración de la solución queda prácticamente invariable. Si $t_i < 0{,}5$, al elevarse la concentración de la sal el número de transporte aparente disminuye, y si $t_i^0 > 0{,}5$, aumenta. Es insignificante el influjo del aumento de temperatura sobre los números de transporte límite (tabla 5).

## 5. Movilidad límite de los iones

La conductividad equivalente límite y los números de transporte límite permiten determinar las movilidades límite de iones aislados

$$\lambda_i^0 = t_i^0 \Lambda^0. \qquad \text{(IV.47)}$$

Si la movilidad de un mismo ion se calcula partiendo de los datos correspondientes a diferentes sales (por ejemplo, determinar $\lambda_{Cl^-}^0$ partiendo de los datos referentes a $\Lambda^0$ y $t_-^0$ en soluciones de NaCl y KCl), se obtienen resultados que coinciden dentro de los límites de precisión del experimento (~0,04%). Esto es una confirmación experimental de la ley de Kohlrausch. Las movilidades límite de algunos iones en agua a distintas temperaturas se exponen en la tabla 6.

Se observan dos regularidades características en el comportamiento de los iones durante la dilución infinita de la solución: 1) aumento de la movilidad al aumentar la temperatura; 2) existencia del máximo de la dependencia de $\lambda_i^0$ en función del radio cristalográfico del ion. Para hacer una interpretación cualitativa de estas regularidades habitualmente se establece una analogía entre el traslado del ion bajo la acción del campo eléctrico y el movimiento de una bolita macroscópica en un líquido viscoso. El transporte de los iones en el campo eléctrico es un proceso promediado estadísticamente: los iones efectúan saltos desordenados, y el campo eléctrico varía sus probabilidades en direcciones determinadas. Por eso la analogía con el movimiento corriente de avance de un cuerpo sólido resulta sumamente aproximado, pero, a pesar de esto, lleva a deducciones cualitati-

vas correctas. Conforme a la ley de Stokes, la velocidad del movimiento de una bola sólida en un líquido viscoso bajo la acción de la fuerza $P$ se expresa por la fórmula

$$v = P/6\pi\eta r. \qquad \text{(IV.48)}$$

donde $\eta$ es la viscosidad del líquido; $r$, el radio de la bola. La fuerza que actúa sobre la carga $|z_i|e_0$ en el campo $X$ es igual a $|z_i|e_0X$. Por otra parte, la velocidad media

*Tabla 6*

MOVILIDADES LÍMITE DE LOS IONES EN AGUA A DISTINTAS TEMPERATURAS

| Ion | $\lambda_i^0 \cdot 10^4$, s·m²/equiv. g | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0° | 18° | 25° | 45° | 100° |
| $Li^+$ | 19,4 | 32,8 | 38,7 | 58,0 | 115 |
| $Na^+$ | 26,5 | 42,8 | 50,1 | 73,7 | 145 |
| $K^+$ | 40,7 | 63,9 | 73,5 | 103,5 | 195 |
| $Rb^+$ | 43,9 | 66,5 | 77,8 | 108,6 | — |
| $Cs^+$ | 44,0 | 67,0 | 77,3 | 107,5 | — |
| $[(CH_3)_4N]^+$ | 24,1 | 40,0 | 44,9 | — | — |
| $[(C_2H_5)_4N]^+$ | 16,4 | 28,2 | 32,7 | — | — |
| $[(C_3H_7)_4N]^+$ | 11,5 | 20,9 | 23,4 | — | — |
| $F^-$ | — | 47,3 | 55,4 | — | — |
| $Cl^-$ | 41,0 | 66,0 | 76,4 | 108,9 | 212 |
| $Br^-$ | 42,6 | 68,0 | 78,1 | 110,7 | — |
| $I^-$ | 41,4 | 66,5 | 76,8 | 108,6 | — |
| $CH_3COO^-$ | 20,1 | 35,0 | 40,9 | — | — |

del movimiento del ion en una solución infinitamente diluida puede expresarse mediante $\lambda_i^0$ : $v^0 = \lambda_i^0 X/F$. Por consiguiente la fórmula (IV.48) toma la forma

$$\lambda_i^0 X/F = |z_i| e_0 X/6\pi\eta r_i,$$

de donde, teniendo en cuenta que $F = e_0 N_A$, obtenemos

$$\lambda_i^0 = |z_i| e_0^2 N_A/6\pi\eta r_i. \qquad \text{(IV.49)}$$

A primera vista parece que la fórmula (IV.49) contradice los datos de la tabla 6. Por ejemplo, al aumentar el radio del ion pasando del catión $Li^+$ al $Rb^+$ la movilidad no disminuye, sino crece. Pero la contradicción es sólo aparente,

ya que, a causa de la hidratación de los iones, sus radios en la solución se diferencian de los cristalográficos. Cuanto menor sea el radio cristalográfico, más intenso será el campo producido por el ion y tanto mayor será su grado de hidratación. Por eso el radio del ion hidratado $Li^+$ es mayor que el del ion $Na^+$ hidratado, etc. No obstante, si las dimensiones propias del ion aumentan tanto que la capa de hidratación estable no pueda mantenerse en torno suyo, al aumentar más el radio cristalográfico es de esperar que disminuya la movilidad. Es esta la regularidad que se observa en los cationes (al pasar de $Cs^+$ a $[(CH_3)_4N]^+$) y en los aniones (al pasar de $Br^-$ a $I^-$ y luego a $CH_3COO^-$). Podría decirse que en la serie de los cationes y aniones las dimensiones de los iones $Rb^+$, $Cs^+$, $Br^-$ y $I^-$ son como críticas: los iones de menor dimensión forman una capa de hidratación estable resultando mayores sus dimensiones finales y menores $\lambda_i^0$; por otra parte, cuando son mayores las dimensiones propias de los iones, éstos no están hidratados y $\lambda_i^0$ disminuye debido al aumento del radio propio del ion. De modo que los iones $Rb^+$, $Cs^+$, $Br^-$ y $I^-$ poseen la movilidad máxima. Para todos los iones a excepción de $H_3O^+$ y $OH^-$, las magnitudes $\lambda_i^0$ a 25°C no superan a 0,008 $S \cdot m^2/equiv.g$.

La conductividad eléctrica de los conductores de primera especie (metales) decae al aumentar la temperatura, ya que la intensificación de las oscilaciones de los iones de la red metálica cargados positivamente, dificulta el movimiento de los electrones. El aumento de la movilidad de los iones al elevarse la temperatura (véase la tabla 6) conduce a la dependencia inversa entre la temperatura y la conductividad de las soluciones de electrólitos. La variación observada de la movilidad con la temperatura se debe fundamentalmente a la variación de la viscosidad de la solución: si aumenta la temperatura decae la viscosidad y, conforme a la fórmula (IV.49), $\lambda_i^0$ crece. Si el radio del ion que se encuentra en la solución no dependiera de la temperatura, entonces, partiendo de la fórmula (IV.49), debería esperarse que se verificase la regla de Walden—Pisarzhevski:

$$\lambda_i^0 \eta = \text{const} \qquad (IV.50)$$

Regla que se cumple de hecho para los grandes iones orgánicos (por ejemplo, $[(C_3H_7)_4N]^+$), que pueden considerarse prácticamente no hidratados. Además, la correlación (IV.50) en la primera aproximación también es válida para iones

corrientes, pero dentro de un intervalo de temperaturas relativamente estrecho, en el cual la variación de temperatura no influye considerablemente en la resistencia de la capa de hidratación y, por consiguiente, $r_i$ = const. Para los iones orgánicos grandes la regla de Walden—Pisarzhevski también describe la dependencia entre la movilidad límite (o $\Lambda^0$, si no son conocidos los números de transporte) y la naturaleza del disolvente.

Gracias a la ecuación de Nernst—Einstein (IV.13) se pueden relacionar el coeficiente de difusión si $c \to 0$ y la movilidad límite del ion:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0. \qquad \text{(IV.51)}$$

Mediante la ecuación (IV.51) se calculan los valores más precisos de los coeficientes de difusión de los iones aislados a dilución infinita. Si en la ecuación (IV.51) se sustituye la magnitud $\lambda_i^0$ conforme a la fórmula (IV.49) se obtendrá la ecuación de Stokes—Einstein

$$D_i^0 = kT/6\pi\eta r_i, \qquad \text{(IV.52)}$$

para la dependencia del coeficiente de difusión en función de la viscosidad y temperatura.

## 6. Movilidad, conductividad y números de transporte en función de la concentración

La dependencia de la movilidad, la conductividad y los números de transporte con respecto a la concentración del electrólito es consecuencia de la interacción ion—ion. En las soluciones diluidas de electrólitos fuertes para calcular la interacción ion—ion se pueden aplicar las tesis fundamentales de la teoría de Debye—Hückel. En condiciones de desequilibrio la existencia de la atmósfera iónica determina dos efectos que frenan el movimiento del ion central denominados *efecto electroforético y efecto de relajación.*

El efecto electroforético se vincula a que el ion bajo la acción del campo eléctrico exterior se desplaza no en un medio inmóvil, sino en un flujo de iones opuestos que se mueven a su encuentro. Por consiguiente, hay que restar de la movilidad límite del ion la de la atmósfera iónica. Esta última velocidad se puede calcular por la fórmula (IV.49), si el radio $r_i$ se sustituye por el de la atmósfera

iónica $1/\varkappa$ [véase la ecuación (III.33)]. De tal modo para el efecto electroforético en la solución del electrólito 1,1-valente obtendremos

$$\Delta\lambda_e = \frac{|z_i| e_0^3 N_A \varkappa}{6\pi\eta} =$$

$$= \frac{|z_i| e_0^3 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A 10^3}{\varepsilon_0 \varepsilon kT}\right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i| b_e \sqrt{c}. \qquad \text{(IV.53)}$$

El efecto de relajación del freno se condiciona al tiempo finito de la destrucción (relajación) de la atmósfera iónica. Como resultado de ello el centro de la atmósfera iónica en condiciones de desequilibrio resulta desplazado a una distancia $l$ de la posición del ion central en movimiento (fig. 21). De tal modo, sobre el ion central actúa, frenando el movimiento de éste, la fuerza frenadora electrostática. La acción

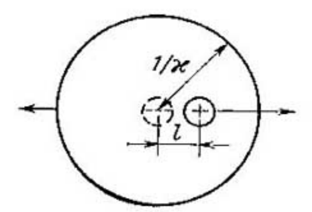



**Fig. 21.** Esquema para valorar el efecto de relajación

de esta fuerza puede representarse como una cierta debilitación del campo exterior: $X - \Delta X$. Puesto que el efecto de relajación influye tanto en la velocidad del movimiento del ion central, como en la del desplazamiento de la atmósfera iónica, el multiplicador corrector $(1 - \Delta X/X)$ debe disminuir no sólo $\lambda_i^0$, sino también el efecto electroforético. Por lo tanto,

$$\lambda_i = \left(\lambda_i^0 - |z_i| b_e \sqrt{c}\right) [1 - (\Delta X/X)]. \qquad \text{(IV.54)}$$

Sin embargo, en la primera aproximación no se toma en consideración la influencia de la debilitación del campo sobre la velocidad del movimiento de la atmósfera iónica y entonces

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - |z_i| b_e \sqrt{c} - \lambda_i^0 \Delta X/X. \qquad \text{(IV.55)}$$

El cálculo exacto de la debilitación del campo a costa del efecto de relajación es muy complicado. Por eso calculare-

mos $\Delta X/X$ con una precisión que llegue hasta el coeficiente numérico, limitándonos al examen del electrólito 1,1-valente. Ya que la destrucción de la atmósfera iónica es debida a los procesos de difusión, para valorar el tiempo de relajación se puede aplicar la fórmula de Einstein—Smoluchowski $\overline{x^2} = 2D_i t$, sustituyendo en ella la distancia media $\bar{x}$ por el radio de la atmósfera iónica $1/\varkappa$, y el tiempo $t$ por el tiempo de relajación $\tau$. De este modo, teniendo en cuenta la fórmula (IV.13) obtenemos

$$\tau \approx \frac{1}{2D_i\varkappa^2} \approx \frac{e_0}{2kTu_i\varkappa^2}, \qquad \text{(IV.56)}$$

En el tiempo $\tau$ el ion central se traslada a la distancia

$$l \approx \overset{\text{н}}{v_i}\tau = u_i X\tau \approx \frac{e_0 X}{2kT\varkappa^2}, \qquad \text{(IV.57)}$$

que caracteriza la asimetría de la atmósfera iónica en desequilibrio (véase la fig. 21). Supongamos, luego, que el campo frenador forma la fracción $l/\varkappa^{-1}$ del campo de la atmósfera iónica que puede calcularse mediante la fórmula (II.9) sustituyendo $r$ por $\varkappa^{-1}$ y $q_i$ por $e_0$. De este modo,

$$\Delta X \approx \frac{l}{\varkappa^{-1}} \frac{e_0\varkappa}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon(\varkappa^{-1})^2} = \frac{le_0\varkappa^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}. \qquad \text{(IV.58)}$$

Partiendo de las ecuaciones (IV.57) y (IV.58), obtenemos

$$\frac{\Delta X}{X} \approx \frac{e_0^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon kT}. \qquad \text{(IV.59)}$$

La expresión exacta para $\Delta X/X$ en solución de electrólito 1,1-valente obtenido por L. Onsager basándose en la teoría de Debye—Hückel, se distingue de la fórmula (IV.59) en el multiplicador $(2-\sqrt{2})/3$ y tiene la forma

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{(2-\sqrt{2})\, e_0^2\varkappa}{24\pi\varepsilon_0\varepsilon kT} = \frac{(2-\sqrt{2})\, e_0^3}{24\pi\varepsilon_0\varepsilon kT}\left(\frac{2N_A 10^3}{\varepsilon_0\varepsilon kT}\right)^{1/2}\sqrt{c} = b_s\sqrt{c}. \qquad \text{(IV.60)}$$

Si se unifican las fórmula (IV.55) y (IV.60), obtenemos la ecuación de Debye—Hückel—Onsager para la movilidad del ion en la solución de electrólito 1,1-valente

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (b_e + b_s\lambda_i^0)\sqrt{c}. \qquad \text{(IV.61)}$$

Sumando las expresiones (IV.61) para $\lambda_+$ y $\lambda_-$, hallamos la correlación análoga para la conductividad equivalente $\Lambda$ en

la solución de electrólito 1,1-valente:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_e + b_s\Lambda^0)\sqrt{c}, \qquad \text{(IV.62)}$$

donde

$$b_e = \frac{(1,6022\cdot 10^{-19})^3\cdot 6,022\cdot 10^{23}}{6\cdot 3,1416}\left(\frac{2\cdot 6,022\cdot 10^{23}\cdot 10^3}{0,88542\cdot 10^{-11}\cdot 1,3807\cdot 10^{-23}}\right)^{1/2}\times$$
$$\times\frac{1}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} = 4\cdot 124\cdot 10^{-4}\frac{1}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}}\,\mathrm{S\cdot m^2/(equiv\cdot g)}^{3/2}$$

y

$$b_s = \frac{0,5858\,(1,6022\cdot 10^{-19})^3}{24\cdot 3,1416\cdot 0,88542\cdot 10^{-11}\cdot 1,3807\cdot 10^{-23}}\times$$
$$\times\left(\frac{2\cdot 6,022\cdot 10^{23}\cdot 10^3}{0,88542\cdot 10^{-11}\cdot 1,3807\cdot 10^{-23}}\right)^{1/2}\frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}} =$$
$$= 8,204\cdot 10^5\frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}}\,(\mathrm{equiv\cdot g})^{-1/2}.$$

En soluciones acuosas a 25° C (298, 15 K), en las que $\varepsilon = 78,3$ y $\eta = 8,937\cdot 10^{-4}$ N·c/m², la ecuación de Debye—Hückel—Onsager para el electrólito 1,1-valente toma la forma

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60,4\cdot 10^{-4} + 0,23\Lambda^0)\sqrt{c}. \qquad \text{(IV.63)}$$

En soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos a 25° C la magnitud $\Lambda^0$ oscila dentro de los límites (115 — — 155)·$10^{-4}$ S·m²/equiv.g. De modo que de la ecuación (IV.63) se deduce que el efecto electroforético produce aproximadamente 2/3 de la disminución total de la conductividad eléctrica a causa de la interacción ion—ion, mientras que para la fracción del efecto de relajación queda ~1/3 de $(\Lambda^0 - \Lambda)$.

Comparemos la teoría de Debye—Hückel—Onsager con los datos experimentales para las soluciones de electrólitos 1,1-valentes. La ecuación (IV.63) ofrece la argumentación teórica de la fórmula empírica de Kohlrausch (IV.35). El cálculo muestra que la ecuación (IV.63) concuerda cualitativamente con los datos experimentales siendo las concentraciones $c \leqslant 0,001$ mol/l (fig. 22). Para que se cumpla la ecuación (IV.63) se necesitan diluciones aún mayores que para la ley límite de Debye—Hückel. Ello se debe a los supuestos complementarios, hechos al deducir las correlaciones para los efectos electroforético y de relajación. Sin embargo las mediciones de la conductividad pueden ser

de gran precisión a concentraciones tan bajas, que permiten comprobar la fórmula (IV.63) al variar la concentración dos—tres órdenes (fig. 22).

La teoría de Debye—Hückel—Onsager permite interpretar el efecto de la brusca elevación de la conductividad eléctrica en condiciones en que para las mediciones se emplean impulsos de intensidad del campo muy alta. Este efecto descubierto por M. Wien, quien ha establecido que dentro de la región de $X \sim 20-40$ MV/m después de un aumento brusco la conductividad equivalente llega a su valor límite $\Lambda^0$. El efecto de Wien contradice a la ley de Ohm, y por lo que sólo se ha reconocido después de minuciosa comprobación experimental. Conforme a la teoría de Debye—Hückel—Onsager el efecto de Wien se explica sencillamente. Si las intensidades del campo son grandes, la velocidad del movimiento del ion aumenta hasta tal punto que no da tiempo a que se forme la atmósfera iónica y su acción frenadora desaparece. Partiendo de la correlación $u_i X \tau_i' > 1/\varkappa$, se puede calcular a qué intensidad del campo se debe esperar el aumento de $\Lambda$. El cálculo conduce precisamente a los valores de $X$, a los cuales se observa el efecto de Wien. En soluciones de electrólitos débiles ese efecto se expresa mucho más fuertemente: el aumento de $\Lambda$ alcanza a decenas de veces debido a la disociación del electrólito débil bajo la acción de un campo eléctrico muy intenso, o sea, por el fenómeno ya señalado por Faraday, sin suponer que para ello son indispensables tan considerables intensidades del campo.

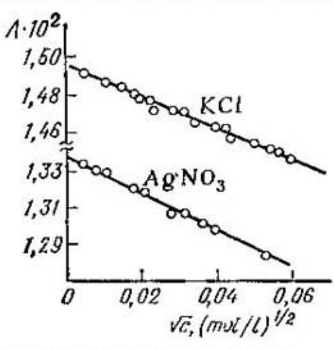


Fig. 22. Dependencia de la conductividad equivalente de la concentración para soluciones acuosas

El segundo efecto, el aumento de la conductividad equivalente si son muy altas las frecuencias de la corriente alterna, fue previsto por P. Debye y H. Falkenhagen, basándose en la teoría de Debye—Hückel—Onsager, de la cual se deduce que si la frecuencia de la corriente alterna utilizada para las mediciones es $\omega > 2\pi/\tau$, la simetría de la atmósfera iónica no se altera y desaparece el efecto frenador de rela-

jación, conservándose al mismo tiempo el efecto frenador electroforético, sin que, por lo tanto, $\Lambda$ llegue a su valor límite $\Lambda^0$. Wien realizó mediciones de conductividad eléctrica con corriente alterna de alta frecuencia y confirmó la existencia del efecto de Debye—Falkenhagen. Es más, el aumento de la conductividad equivalente en dicho efecto constituye $\sim 1/3$ del aumento $\Lambda$ en el efecto de Wien lo que corresponde a la ecuación (IV.63).

Con la teoría de Debye—Hückel — Onsager también se puede explicar que de la concentración dependen los números de transporte. Para ello anotemos la fórmula de la conductividad equivalente del electrolito 1,1-valente por analogía a la ecuación (IV.54):

$$\Lambda = \left(\Lambda^0 - 2b_e \sqrt{c}\right)(1 - \Delta X/X). \qquad \text{(IV.64)}$$

Expongamos luego la movilidad límite del ion de carga unitaria en forma de $\lambda_i^0 = \Lambda^0/2 + \Delta$, así que la ecuación (IV.54) tome la forma

$$\lambda_i = \left(\Lambda^0/2 + \Delta - b_e \sqrt{c}\right)(1 - \Delta X/X). \qquad \text{(IV.65)}$$

Dividiendo la ecuación (IV.65) entre (IV.64) obtenemos la fórmula del número de transporte

$$t_i = \frac{1}{2} + \frac{\Delta}{\Lambda^0 - 2b_e \sqrt{c}}. \qquad \text{(IV.66)}$$

En el límite si $c \to 0$

$$t_i^0 = \frac{1}{2} + \Delta/\Lambda^0. \qquad \text{(IV.67)}$$

De este modo, si $t_i^0 = 0{,}5$, $\Delta = 0$ y, conforme a la ecuación (IV.66), $t_i$ no depende de la concentración. Si $t_i^0 < 0{,}5$, $\Delta < 0$ y la ecuación (IV.66) prevé la disminución consiguiente de $t_i$ al aumentar la concentración. Si $t_i^0 > 0{,}5$ $\Delta > 0$ y el número de transporte debe elevarse al aumentar la concentración. Ha sido precisamente este carácter de dependencia de los números de transporte aparentes en función de la concentración el que se ha establecido experimentalmente. Si las concentraciones superan a 0,001 mol/l se observan desviaciones de la ecuación de Debye—Hückel—Onsager (IV.62). Para describir la conductividad equivalente en la región de las concentraciones $c \leqslant 0{,}1$ mol/l se aplica amplia-

mente la fórmula semiempírica de Shedlovsky:

$$\Lambda^0 = \frac{\Lambda + 2b_e \sqrt{c}}{1 - b_s \sqrt{c}} + b_{Sh}c. \qquad \text{(IV.68)}$$

Para soluciones acuosas de electrólitos 1,1-valentes el primer sumando del segundo miembro de la ecuación (IV.68) que, conforme a la de Debye—Hückel debe ser constante, en realidad varía linealmente con la concentración del electrólito. El coeficiente $b_{Sh}$ se escoge así, que el término $b_{Sh}\, c$ compense esa variación. La deficiencia de la fórmula (IV.68) es la carencia de un sentido físico determinado del coeficiente empírico $b_{Sh}$. En lugar de la fórmula de Shedlovsky puede emplearse la ecuación de Robinson—Stokes (1954).

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{(2b_e + \Lambda^0 b_s)\sqrt{c}}{1 + a\varkappa} = \Lambda^0 - \frac{(2b_e + b_s\Lambda^0)\sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}, \qquad \text{(IV.69)}$$

en la cual el parámetro $a$ también se escoge empíricamente, pero tiene un sentido físico determinado: es la distancia mínima a la que pueden aproximarse los centros eléctricos de los cationes y aniones en la solución del electrólito. La ecuación (IV.69) se obtiene, si se utiliza la deducción de L. Onsager, pero sustituyendo la magnitud $\varkappa$ por $\varkappa/(1 + a\varkappa)$, o sea, ésta corresponde a la segunda aproximación de la teoría de Debye—Hückel. La ecuación, lo mismo que la fórmula de Shedlovsky, corresponde a los datos experimentales acerca de la conductividad de soluciones acuosas de electrólitos 1,1-valentes hasta concentración del orden de 0,05—0,10 mol/l. Empero, las magnitudes $a$, obtenidas para un mismo electrólito con ayuda de los coeficientes de actividad y de conductividad eléctrica no siempre coinciden. Por ejemplo, para soluciones acuosas de HCl según los datos de los coeficientes de actividad $a = 4{,}5$ Å, y de los de conductividad $a = 4{,}3$ Å.

Las teorías modernas de la conductividad de las soluciones concentradas de electrólitos, además de las dimensiones finitas de los iones toman en cuenta la interacción de los efectos de relajación y electroforético, las variaciones locales de la viscosidad en las proximidades de los iones, la asimetría de la distribución de la concentración en la atmósfera iónica móvil, la formación de asociados iónicos y otros efectos. Pero la complejidad extraordinaria de estas

teorías y el aspecto voluminoso de las ecuaciones finales dificultan su utilización en la práctica.

Cuando se describen las conductividades de electrólitos débiles es indispensable tener en cuenta sólo aquella porción del electrólito que está disociada en iones. Por eso la ecuación de la conductividad de soluciones diluidas de electrólitos débiles 1,1-valentes puede escribirse en la forma

$$\Lambda = \alpha\Lambda^0 - \alpha\,(2b_e + b_s\Lambda^0)\,\sqrt{\alpha c}. \qquad \text{(IV.70)}$$

Como se deduce de la ecuación (IV.70), sólo en la región de concentraciones hasta tal punto bajas que se pueda menospreciar la magnitud $(2b_e + b_s\Lambda^0)\sqrt{\alpha c}$ en comparación con $\Lambda^0$, resulta exacta la fórmula de la teoría de Arrhenius (IV.33).

Para finalizar, indiquemos que la interacción ion—ion durante la difusión del electrólito y en condiciones de conductividad poseen diferencias considerables, condicionadas a dos causas: 1) durante los procesos de conductividad los cationes y aniones se mueven en direcciones opuestas, mientras en el proceso de difusión, en la misma dirección; 2) las velocidades del movimiento de cationes y aniones en el proceso de conductividad son distintas, mientras en el de difusión del electrólito después de establecerse el estado estacionario son iguales. A consecuencia de lo cual en el proceso de difusión del electrólito la simetría de la atmósfera iónica no se altera y no existe el efecto de relajación. Luego, si los iones se mueven en la misma dirección, el efecto electroforético también se debilita bruscamente. De modo que el multiplicador $(1 + d \ln f/d \ln c)$ [véase la ecuación (IV.12)] determina fundamentalmente la dependencia de los coeficientes de difusión en función de la concentración. En soluciones diluidas de electrólitos 1,1-valentes, en las cuales se cumple la ley límite de Debye—Hückel (III.52) ello conduce a la ecuación

$$D_{el} = D^0_{el} - \frac{2{,}3hD^0_{el}}{2}\sqrt{c}, \qquad \text{(IV.71)}$$

que señala una dependencia funcional de la concentración que indica la ecuación de Debye—Hückel—Onsager para movilidades de los iones y conductividad equivalente, pero con un coeficiente distinto ante $\sqrt{c}$.

## 7. Casos particulares de conductividad de soluciones de electrólitos

**A. Movilidades de los iones hidrógeno e hidroxilo en soluciones acuosas.** En soluciones acuosas los iones hidrógeno e hidroxilo poseen una movilidad notablemente mayor que otros (compárense las tablas 6 y 7). Fenómeno que se explica por el mecanismo llamado de estafeta o de Grotthuss de desplazamiento de iones hidrógeno e hidroxilo. Antes de analizar dicho mecanismo, es indispensable ver cuál es el estado de los iones hidrógeno en una solución acuosa.

*Tabla 7*

MOVILIDADES LÍMITE DE LOS IONES HIDRÓGENO E HIDROXILO EN AGUA A TEMPERATURAS DISTINTAS

| Ion | $\lambda_i^0 \cdot 10^4$ (S·m²/equiv. g) a temperatura, °C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 18 | 25 | 45 | 100 |
| $H^+$ | 225 | 315 | 349,8 | 441,4 | 630 |
| $OH^-$ | 105 | 171 | 198,3 | — | 450 |

Hasta ahora, al escribir las ecuaciones el ion hidrógeno se venía designando por $H^+$. Por cuanto la energía de ionización del átomo de hidrógeno es muy alta (~1310 kJ/g-átomo), es imposible la existencia de protones libres en equilibrio con otras moléculas que contienen hidrógeno. Habitualmente para soluciones acuosas el ion hidrógeno se escribe con la fórmula $H_3O^+$, análoga a la del ion amonio y se denomina ion hidronio, representación formulada por primera vez al estudiar las reacciones de catálisis ácida homogénea.

Las demostraciones directas de la existencia del ion $H_3O^+$ se obtuvieron al investigar los monohidratos de los ácidos sulfúrico nítrico, halogenhídricos y perclórico por el método de resonancia magnética nuclear protónica y por el método roentgenoestructural, así como al investigar las soluciones ácidas por los métodos de espectroscopia IR y medición de la refracción molar. El ion $H_3O^+$ es una pirámide muy achatada en cuyo vértice se halla el átomo O; los ángulos del vértice son ~115°, la longitud del enlace O—H ~ 1,02 Å, y la distancia H—H ~ 1,72 Å. El ion

$H_3O^+$ está rodeado de una capa de hidratación cuya esfera primaria, se presupone, contiene 3—4 moléculas de agua. El complejo de $H_3O^+$ y moléculas de agua se suele expresar por la fórmula $H_9O_4^+$. Es poco probable que la movilidad de este claster pueda superar a las movilidades de los iones $K^+$ y $Cl^-$ hidratados. Por eso para explicar la alta movilidad de los iones hidrógeno se supone un salto directo del protón desde la partícula $H_3O^+$ hacia la molécula vecina de agua, orientada del modo correspondiente:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\overset{+}{O}-H+O\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>O+H-\overset{+}{O}\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Este proceso incluye dos etapas: la reorientación de la molécula de agua en las proximidades del ion hidronio y la «tunelación» protónica consiguiente (o sea, el salto cuántico del protón según el mecanismo túnel).

Dentro del hielo la movilidad de los iones hidrógeno resulta dos órdenes más alta que en el agua y supera en más de ocho órdenes la de otros cationes. Movilidad tan alta está condicionada a la estructura ordenada del hielo que favorece el salto del protón, así como también al hecho de que en el hielo la concentración de los iones hidrógeno es considerablemente menor que en el agua, y las moléculas $H_2O$ tienen tiempo de reorientarse en el período entre dos saltos consecutivos del protón. En tales condiciones la etapa de tunelación protónica limita todo el proceso.

La movilidad anómalamente alta del ion hidroxilo también se explica por el proceso del salto de protón conforme al esquema

$$\begin{matrix}H\\|\\O-H\end{matrix} + \begin{matrix}H\\|\\O^-\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}H\\|\\O^-\end{matrix} \quad \begin{matrix}H\\+\,|\\H-O\end{matrix}$$

Ya que el protón en la molécula de agua está enlazado más sólidamente que en el ion hidronio, la movilidad del ion hidroxilo resulta menor que la del ion hidrógeno.

El mecanismo anómalo de desplazamiento de iones hidronio e hidroxilo confirman sus números cinéticos de hidratación (B. P. Konstantínov, V. P. Troshin). Dichos números en las soluciones diluidas de ácidos y bases ($< 1$ mol/l) son considerablemente inferiores a la unidad, o sea, los iones hidrógeno e hidroxilo no transportan prácticamente el agua cuando se mueven, lo que es consecuencia directa del meca-

nismo de estafeta de la conductividad a pesar de que los métodos estadísticos indican la hidratación considerable de estos iones. En soluciones de ácidos más concentradas la fracción de los protones, que se desplazan anómalamente disminuye y aumenta el transporte de la corriente directamente por los iones $H_3O^+$. La fracción del mecanismo anómalo de transporte de los iones $OH^-$ aumenta en las soluciones con cationes más hidratados, por ejemplo, en las soluciones de LiOH en comparación con las de KOH. Por lo visto, si son altas las concentraciones de la base los saltos de protones se realizan preferentemente a través de las moléculas del agua que están en la capa de hidratación de los cationes de metales alcalinos.

Con el mecanismo de estafeta se explica la conductividad anómala del fluoruro de hidrógeno y del ácido sulfúrico anhidros. Para HF resulta anómala la movilidad de los iones $F^-$, por lo visto, como resultado de los procesos siguientes:

$$F{-}H \ldots F^- + HF \rightarrow FH + F{-}H \ldots F^-$$

o

$$F{-}H{-}F^- + HF \rightarrow F{-}H{-}F{-}H + F^-$$

En el ácido sulfúrico anhidro se realiza el mecanismo de estafeta del tipo

$$HSO_4^- + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 + HSO_4^-$$

que conduce a la movilidad anómala del ion $HSO_4^-$. Un mecanismo análogo explica la movilidad anómala del catión $H_3SO_4^+$ (protón solvatado por la molécula $H_2SO_4$), que se forma en el ácido sulfúrico anhidro.

**B. Peculiaridades de la conductividad de las soluciones anhidras.** En soluciones acuosas, así como en disolventes anhidros de alta constante dieléctrica suele elevarse la conductividad equivalente al aumentar la dilución (véase la fig. 16), a consecuencia del aumento de la movilidad de los iones. En electrólitos débiles ocurre lo mismo a causa del aumento del grado de disociación. Esta regularidad se perturba en disolventes anhidros con constante dieléctrica baja, como fue descubierto en 1890 por I. A. Kablukov al investigar soluciones de cloruro de hidrógeno en alcohól amílico. La conductividad de dichas soluciones se elevaba al aumentar la concentración (o sea, al disminuir la dilución en un intervalo determinado. Este fenómeno se denomina conductividad

anómala. En disolventes de constante dieléctrica $\varepsilon < 35$ puede observarse un máximo y un mínimo (fig. 23) en las curvas de dependencia de la conductividad equivalente en función de la dilución. P. Walden estableció que la dilución correspondiente al mínimo de la conductividad y la constante dieléctrica se relacionan por la correlación $\varepsilon \sqrt[3]{V} \approx 30$.

Hallamos la explicación de la conductividad si tomamos en consideración la asociación de los iones formándose los pares iónicos y partículas más complejas (iones complejos, combinaciones triples iónicas, cuadrípolos, etc.). En soluciones diluidas de electrólito MA la conductividad se condiciona a los iones $M^+$ y $A^-$. Al elevarse la concentración, los iones de signo opuesto se unen en pares iónicos no cargados $M^+$, $A^-$, lo que produce disminución de la conductividad. Si se aumenta aun más la concentración, la conductividad puede elevarse a costa de la formación de combinaciones triples iónicas $(MAM)^+$ y $(AMA)^-$, que participan directamente en el transporte de la corriente. R. Fuoss y C. Kraus teniendo en cuenta la formación de combinaciones triples iónicas, han obtenido la siguiente expresión de la conductividad anómala:

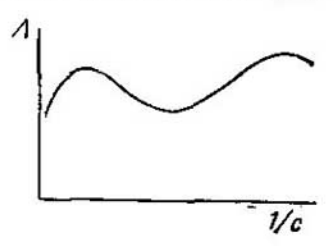


Fig. 23. Variación de la conductividad equivalente con la dilución en solventes no acuosas

$$\Lambda = \text{const}_1 c^{-1/2} + \text{const}_2 c^{1/2}. \qquad \text{(IV.72)}$$

La curva $\Lambda$, $c$ que corresponde a esta ecuación posee un mínimo si $c_{\text{mín}} = \text{const}_1/\text{const}_2$. Conforme a (IV.72) los resultados de medición de la conductividad deben ponerse en la recta en las coordenadas $\Lambda \sqrt{c} - c$, lo que se ha confirmado para las soluciones de nitrato de tetraisoamilamonio en mezclas dioxano—agua.

La asociación de las combinaciones triples iónicas con iones de la solución o entre sí en clasteres sin carga, aun más complejos que se produce en soluciones concentradas, de nuevo conduce al descenso de la conductividad. Las mediciones de ésta permiten calcular las constantes de asociación.

**C. Comportamiento de soluciones que contienen electrones solvatados.** El contacto de metales alcalinos y alcali-

notérreos con amoníaco líquido origina soluciones que contienen iones de metales solvatados por el amoníaco, y los electrones solvatados $\bar{e}\ (NH_3)_x$:

$$M + aNH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_{a-x}]^+ + \bar{e}(NH_3)_x$$

Los electrones se ubican en los huecos del disolvente y determinan el color azul intenso de las soluciones, su brillo metálico a las concentraciones grandes del metal disuelto y la conductividad alta. La fig. 24 expone cómo depende la conductividad de las soluciones de sodio en amoníaco líquido de dilución. Si la última es alta, la conductividad la condicionan los iones $Na^+$ y los electrones solvatados. La disminución de la dilución provoca la formación de los pares iónicos, así como dímeros diamagnéticos de dos iones metálicos y dos electrones, a consecuencia de lo cual disminuye la conductividad eléctrica. Esta aumenta si el contenido del metal alcalino supera 0,1 mol/l, puesto que decae el grado de solvatación de los electrones. Si aumenta más la concentración del metal alcalino las funciones ondulatorias de los electrones se superponen y la solución adquiere una conducción metálica que supera en cuatro órdenes la de soluciones acuosas de electrólitos fuertes.

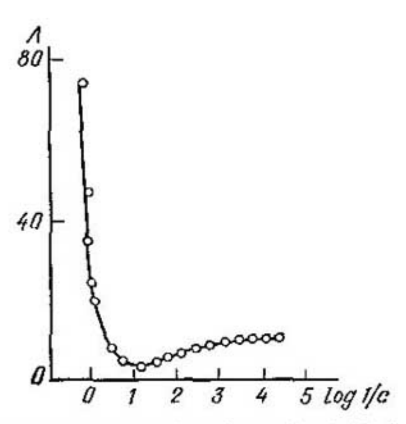


Fig. 24. Variación de la conductividad equivalentes con la dilución para la solución de sodio metálico en amoníaco líquido

Pueden también prepararse soluciones bastante estables de electrones solvatados disolviendo los metales alcalinos en disolventes tales como aminas, éteres, triamida hexametilfosfórica $[(CH_3)_2N]_3PO$ (HMFA). Si se prepara, a base de la HMFA, una solución de una sal de metal alcalino, se sumerge en la solución un electrodo de cobre, platino u otro metal inerte cualquiera y se le aplica un potencial negativo alto, los electrones se trasladan del metal a la solución for-

mando electrones solvatados. Este método se denomina generación catódica de electrones solvatados. En la HMFA los electrones pueden hallarse tanto en forma de monoelectrones solvatados, como de bielectrones que son dos electrones con spines apareados con capa de solvatación común, estabilizados por interacción con los cationes de la solución: $e_2^{2-} \ldots Na^+$.

La disolución de metales alcalinos y la generación electroquímica permiten obtener electrones solvatados en equilibrio con el medio ambiente. Los electrones solvatados en estado de desequilibrio se forman al desprenderse los electrones de moléculas, iones o atómos por acción de la irradiación γ o la de Roentgen de alta energía o de un flujo de electrones rápidos (método radioquímico) o bajo la acción de la luz (método fotoquímico). Por tales métodos se pueden generar electrones solvatados en los más diversos disolventes, incluso en agua. Los electrones solvatados son partículas excepcionalmente reactivas que reaccionan con moléculas del disolvente a considerables velocidades. Por eso, por ejemplo, en el agua el tiempo de vida de un electrón solvatado no llega a 1 ms. Se incrementó particularmente el interés hacia los electrones solvatados cuando las investigaciones radioquímicas revelaron su papel central en numerosas transformaciones químicas. Los electrones solvatados generados electroquímicamente, se emplean para realizar síntesis con participación de sustancias orgánicas e inorgánicas.

## 8. Algunas regularidades de las reacciones iónicas en soluciones de electrólitos

**A. Tipos de reacciones iónicas y métodos de su investigación.** Las interacciones ion—ion e ion—dipolo influyen notablemente en las regularidades de las reacciones en las que participan partículas cargadas en soluciones de electrólitos. Las reacciones iónicas pueden dividirse condicionalmente en tres grandes grupos: 1) reacciones homogéneas de transporte del protón; 2) reacciones de transporte de partículas pesadas; 3) reacciones homogéneas de transporte electrónico. Las reacciones del primer grupo en caso general trasnscurren conforme a la ecuación

$$AH^{z_1+1} + B^{z_2} \rightleftharpoons A^{z_1} + BH^{z_2+1}$$

Los ejemplos más estudiados y frecuentes de procesos semejantes son:

disociación de ácidos

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

protonación de aminas

$$AH + RNH_2 \rightleftharpoons A^- + RNH_3^+$$

ionización de los compuestos nitrogenados

$$CH_3NO_2 + A^- \rightleftharpoons AH + CH_2NO_2^-$$

Estas reacciones pueden considerarse como caso particular del segundo grupo de procesos, al cual pertenecen las reacciones de sustitución

$$AB^{z_1} + C^{z_2} \rightleftharpoons A^{z_1} + BC^{z_2}$$

disociación o formación de las moléculas: $AB \rightleftharpoons A^{z+} + B^{z-}$.

Sin embargo, resulta racional separar las reacciones de transporte del protón en un grupo aislado no sólo por su amplia extensión e importancia práctica, sino también, en primer lugar, porque la masa de la partícula transportada, del protón, es considerablemente menor que la de los reactivos.

Como ejemplo de reacciones del tercer grupo se pueden presentar los procesos:

$$Fe(CN)_6^{3-} + Fe^*(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + Fe^*(CN)_6^{3-}$$

$$MnO_4^- + Mn^*O_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + Mn^*O_4^-$$

$$Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe^*(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_6^{3+} + Fe^*(H_2O)_6^{2+}$$

$$Fe(H_2O)_6^{2+} + FeCl^{2+} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_6^{3+} + FeCl^+$$

$$Cr^{2+} + Co^{3+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + Co^{2+}$$

Estos procesos pueden clasificarse en dos subgrupos: 1) reacciones en el transcurso de las cuales la naturaleza y el número de partículas más próximas al ion no varían (reacciones con el transporte electrónico fuera de la esfera); a tales reacciones corresponden la interacción entre aniones ferri- y ferrociánicos, cuando los grupos $CN^-$ permanecen situados simétricamente en torno a $Fe^{3+}$ o $Fe^{2+}$; así como también la reacción entre iones $MnO_4^{2-}$ y $MnO_4^-$; 2) reacciones en las que varía la composición de la esfera de coordinación de los iones más próxima (reacciones con el transporte electrónico dentro de la esfera). Si tienen lugar las reacciones complementarias de transporte electrónico, el oxidante y el reductor varían sus grados de oxidación en igual magnitud. Son

posibles procesos más complejos del tipo

$$2Fe(III) + Sn(II) \rightleftarrows 2Fe(II) + Sn(IV)$$

durante el transcurso de los cuales los grados de oxidación del oxidante y del reductor varían en magnitudes diferentes (reacciones no complementarias con el transporte electrónico).

Las constantes de velocidad de diferentes reacciones iónicas, al igual que las de las reacciones químicas corrientes, se diferencian mucho entre sí (tabla 8). Sin embargo, en gene-

*Tabla 8*

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE ALGUNAS REACCIONES IÓNICAS EN MEDIO ACUOSO

| Reacción | t, °C | Constante de velocidad, $l/mol^{-1} \cdot s^{-1}$ |
|---|---|---|
| $H_3O^+ + OH^-$ | 25 | $(1,3 \pm 0,2)10^{11}$ |
| $H_3O^+ + F^-$ | 25 | $1 \cdot 10^{11}$ |
| $H_3O^+ + SH^-$ | 25 | $(7,5 \pm 1)10^{10}$ |
| $H_3O^+ + CH_3COO^-$ | 20 | $3,8 \cdot 10^{10}$ |
| $H_3O^+ + CH_3C(=O)COO^-$ | — | $1,3 \cdot 10^{10}$ |
| $OH^- + NH_4^+$ | 20 | $(3,3 \pm 0,3)10^{10}$ |
| $OH^- + CH_3NH_3^+$ | — | $3,7 \cdot 10^{10}$ |
| $CN^- + Cd(CN)_3^-$ | — | $10^8$ |
| $MnO_4^- + MnO_4^{2-}$ | — | $10^4$ |
| $Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_6^{4-}$ | 25 | $7,4 \cdot 10^2$ |
| $Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$ | 0 | 0,87 |
| $Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$ | 25 | 8,1 |

ral las reacciones iónicas pertenecen a los procesos rápidos. Las reacciones de recombinación de iones hidrógeno con aniones del residuo ácido o con iones hidroxilo se caracterizan por velocidades más altas entre los procesos que transcurren en fase líquida. La investigación de las reacciones iónicas rápidas ha requerido la elaboración de métodos experimentales especiales. En particular, se han desarrollado ampliamente los llamados métodos de chorro, en los que se mezclan chorros, de soluciones que contienen reactivos. Estos chorros se mueven a gran velocidad y a cierta distancia del punto de desplazamiento, mediante unos aparatos especiales, se registran las concentraciones de sustancias reaccionantes. Se emplean también diversos métodos de impul-

sos, por ejemplo, el método de impulso, que consiste en iluminar la solución durante un microsegundo con un intenso chispazo de luz e inmediatas mediciones fotométricas rápidas. Se han estudiado una serie de sistemas por métodos fotoquímico y fluorescente y por otros que utilizan las peculiaridades de la resonancia paramagnética electrónica (RPE) y de la resonancia magnética nuclear (RMN).

Para procesos con el transporte del protón la mayoría de los resultados se ha obtenido por los métodos de relajación y electroquímicos, también utilizados ampliamente para la investigación de las reacciones de disociación de compuestos complejos. El sentido de los métodos de relajación consiste en llevar la reacción, cuya velocidad se estudia, al estado de equilibrio y luego alterar éste mediante cualquier parámetro exterior, por ejemplo, la temperatura (método de salto de temperatura) presión (método de salto de presión) o aplicando un campo eléctrico intenso (método de impulso eléctrico). Si se realiza muy bruscamente la variación de estos parámetros, con unos aparatos adecuados se pueden observar cómo el sistema llega a un nuevo estado de equilibrio en un intervalo determinado. El intervalo de relajación del sistema depende de las velocidades de las reacciones directa e inversa. Los métodos de relajación permiten estudiar las reacciones con tiempos de semitransformación de $10^{-9}$ a 1 s. La perturbación aplicada al sistema en equilibrio puede ser única o periódica (métodos supersónicos y de alta frecuencia). La desviación del sistema del estado de equilibrio resulta pequeña. Así, en el método de salto de temperatura ésta aumenta sólo en 2—10° durante $10^{-6}$ s a costa de la descarga de un condensador de alto voltaje cargado con tensión del orden de 100 kV. Las reacciones subguientes se aprecian por la variación de la conductividad mediante el registro oscilográfico de la variación del balance del puente de Wheatstone o mediante el método de espectrofotometría fotoeléctrica, si en el sistema se produce un cambio de coloración. M. Eigen ha realizado una considerable aportación al desarrollo de los métodos de relajación, particularmente, investigando las reacciones de neutralización de los ácidos por las bases. El método del impulso eléctrico se basa en la disociación de electrólitos débiles en campos eléctricos intensos.

Cuando se utilizan métodos electroquímicos de investigación de las reacciones iónicas se realiza la electrólisis en condiciones de que la reacción a estudiar precede al proceso

de electrodo y determina su velocidad. En este caso por la magnitud de la corriente o de otros parámetros del proceso de electrodo se puede calcular la constante de velocidad de la reacción química homogénea. Así por ejemplo, a la reducción electroquímica de una serie de ácidos orgánicos débiles antecede la reacción de recombinación: $H_3O^+ + A^- \rightleftharpoons \rightleftharpoons H_2O + HA \xrightarrow{+\bar{e}}$ productos de electrólisis, lo que permite determinar la velocidad de recombinación de iones hidrógeno y de aniones de los ácidos. La reducción catódica de iones complejos de cadmio transcurre a través de la etapa de su disociación

$$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons CN^- + Cd(CN)_3^- \xrightarrow{2\bar{e}} Cd + 4CN^-$$

y se determina por la velocidad de la misma. Los métodos electroquímicos son aplicables únicamente a las sustancias que puedan reducirse u oxidarse al pasar la corriente eléctrica. Además el intenso campo eléctrico de la doble capa que surge en la superficie de separación electrodo—solución, puede influir en la velocidad de las reacciones químicas. Los métodos electroquímicos de estudio de las reacciones iónicas han sido propuestos por los electroquímicos checos (R. Brdička, K. Visner, I. Korita, etc.).

Ofrecen particular interés teórico las reacciones de transporte electrónico, en las cuales no se produce variación química sumaria ($Fe(CH)_6^{3-} + Fe(CN)_6^{4-}$; $MnO_4^-$; $+ MnO_4^{2-}$; $Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3-}$). Estos procesos no van acompañados de variación de energía libre del sistema. Para investigarlos se introduce una pequeña cantidad de uno de los reactivos, que contenga como átomo central un isotopo radioactivo, y luego se determina de qué modo éste se distribuye entre los reactivos. Por ejemplo, $KMnO_4$, marcado por $Mn^{54}$, se añade a una mezcla de $KMnO^4$ y $K_2MnO_4$. Después $MnO_4^-$ se precipita selectivamente en forma de $Ph_4AsMnO_4$, y $MnO_4^{2-}$ en forma de $BaMnO_4$. La reacción $MnO_4^- + MnO_4^{2-}$ puede estudiarse también por el método RMN.

**B. Correlación de Brönsted.** Los trabajos de J. Brönsted sobre la catálisis ácido-básica realizados en los años 20 de nuestro siglo, han jugado un gran papel en el desarrollo de la teoría de las reacciones iónicas. Ya en aquel entonces se conocía que las propiedades ácido-básicas se deben a la presencia del protón y a la interacción entre la sustancia disuelta y el disolvente. Las sustancias que en un disolvente

se comportan como ácidos, en otro resultan bases. Disolventes tales como el agua, los alcoholes de la serie grasa, el amoníaco líquido tienen un carácter anfótero. La definición clásica (de Arrhenius) de ácidos y bases (véase el cap. II) formulada respecto a las soluciones acuosas no resultaba satisfactoria.

En 1923 Brönsted por una parte y T. Lowry por otra propusieron la definición de que se denomina ácido toda sustancia que sea capaz de desprender un protón, y base — la que pueda adicionárselo. De modo que el ácido es donador y la base, aceptor de protones. El ácido y la base que se diferencian entre sí en un protón se llaman conjugados. Estas definiciones constituyeron el fundamento de la teoría protolítica de ácidos y bases, y le corresponde a Brönsted el mérito principal de su desarrollo.

La teoría general de ácidos y bases parte de que en una solución no puede existir el protón libre. Por eso las propiedades ácidas y básicas se revelan sólo si el propio disolvente posee propiedades ácidas o básicas. Por lo cual se distinguen cuatro tipos de disolventes: 1) apróticos, que ni adicionan ni desprenden protones (dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, triamida hexametilfosfórica); 2) protofílicas, receptores de protones (agua, alcoholes, aminas, amoníaco líquido). 3) protógenas, donadores de protones (agua alcoholes, ácidos acético, fórmico, sulfúrico anhidros, cloruro y fluoruro de hidrógeno líquidos); 4) disolventes anfipróticos que poseen funciones ácidas y básicas (agua, etanol, etc.).

La sustancia HA en un disolvente protofílico HL se comporta como un ácido:

$$HA + HL \rightleftharpoons A^- + H_2L^+ \tag{A}$$

donde $A^-$ es la base conjugada con el ácido HA; $H_2L^+$ es el ion lionio, o sea, protón solvatado por una molécula del disolvente. El ion $H_2L^+$ es ácido conjugado con la base HL. La constante termodinámica de equilibrio (A) es igual

$$K'_a = a_{H_2L}a_A/a_{HA}a_{HL} \tag{IV.73}$$

o, ya que en soluciones diluidas $a_{HL}$ = const,

$$K_a = a_{H_2L}a_A/a_{HA}. \tag{IV.74}$$

La base A participa en el proceso protolítico con un disolvente protógeno:

$$A + HL \rightleftharpoons HA^+ + L^- \tag{B}$$

Por consiguiente, la constante de protonación de la base es igual

$$K_b = a_{HA} a_L / a_A. \qquad (IV.75)$$

En disolventes anfipróticos se establece el equilibrio

$$HL + HL \rightleftharpoons H_2L^+ + L^- \qquad (C)$$

que se caracteriza por la constante de la autoprotólisis

$$K_s = K_a K_b \qquad (IV.76)$$

Utilizando las nociones de la teoría protolítica y la fórmula de Born, Brönsted dedujo las correlaciones aproximadas que permiten caracterizar la fuerza de los ácidos y las bases en diferentes disolventes.

La teoría protolítica se ha empleado para interpretar las regularidades de las reacciones de catálisis ácido—básica, descomposición de la nitramida, inversión de los azúcares, saponificación de los ésteres, etc. La velocidad de estos procesos depende de la naturaleza y concentración de los ácidos y las bases presentes en la solución, las que durante la reacción no se consumen, o sea, juegan el papel de catalizadores. La sustancia reaccionante puede considerarse como ácido débil o base débil, que entra en la reacción con el catalizador base o ácido formando cierto complejo intermedio. Este último se descompone luego en productos finales con regeneración del catalizador. La fuerza de ácidos y bases (constantes de su ionización) y su actividad catalítica están relacionadas entre sí. J. Brönsted estableció que si se utilizan como catalizadores una serie de ácidos débiles del mismo tipo, entre la constante de velocidad $k_a$ del proceso catalizado por ellos y la constante de ionización de los ácidos $K_a$ existe la siguiente correlación:

$$k_a = \text{const}_1 K_a^{\alpha}, \qquad (IV.77)$$

donde $0 < \alpha < 1$. De modo análogo en la catálisis con bases débiles

$$k_b = \text{const}_2 K_b^{\beta}, \qquad (IV.78)$$

donde $0 < \beta < 1$.

La velocidad de la reacción, catalizada por un ácido, depende de la velocidad con la cual el protón pasa del ácido a la molécula de la sustancia reaccionante. Este proceso es análogo a la transición del protón de un ácido hacia una molécula del disolvente (A), y por lo tanto, se puede suponer que la constante de velocidad de la reacción de interacción de un ácido con el disolvente [reacción directa del proceso (A)] está relacionada con la constante de ionización del ácido

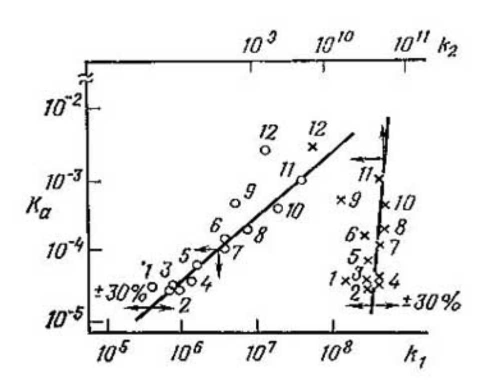



Fig. 25. Variación de la constante de equilibrio $K_a$ con las constantes de velocidad de disociación $k_1$ y recombinación $k_2$ de ácidos débiles en presencia de LiCl 1 M a 20 °C:

*1*, butírico (16,5°); *2*, propiónico (20°); *3*, *n*-valeriánico; *4*, acético; *5*, *p*-hidroxibenzoico; *6*, benzoico; *7*, fenilacético; *8*, *m*-hidroxibenzoico; *9*, láctico; *10*, fórmico; *11*, mandélico; *12*, salicílico

por una ecuación del tipo (IV.77). Esta deducción se confirma con los datos experimentales, expuestos en la fig. 25. La magnitud $K_a$ está relacionada con la variación del potencial isobárico $\Delta G$:

$$-\Delta G = RT \ln K_a, \qquad (IV.79)$$

y la magnitud $k_a$, con la energía libre de activación $\Delta G^{\neq}$:

$$k_a = \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right). \qquad (IV.80)$$

Mediante las ecuaciones (IV.79) y (IV.80) y la correlación (IV.77) se puede demostrar que en una serie de catalizadores del mismo tipo la variación de la energía libre de activación al pasar de un catlizador a otro constituye una fracción $\alpha$ de la variación correspondiente del potencial isobárico:

$$\delta (\Delta G^{\neq}) = \alpha\delta (\Delta G). \qquad \text{(IV.81)}$$

La correlación análoga se obtiene para energía (calor) de activación:

$$\delta (\Delta H^{\neq}) = \alpha\delta (\Delta H), \qquad \text{(IV.82)}$$

donde $\Delta H$ es la variación de entalpía durante la reacción correspondiente (su efecto calorífico). Estas correlaciones empíricas establecidas experimentalmente se denominan correlaciones de Brönsted. Correlaciones semejantes han sido halladas también para múltiples procesos diferentes.

Investigando las reacciones químicas catalizadas por ácidos débiles, S. Arrhenius descubrió una intensificación del efecto catalítico al agregar a la solución sales neutras que no contienen iguales aniones que el ácido. Este fenómeno se denomina efecto salino primario. Al mismo tiempo observó que la adición de sal de un ácido débil que deprime la disociación y disminuye la concentración de iones hidrógeno, disminuye la velocidad del proceso catalítico considerablemente menos de lo que se deducía de la ley de acción de masas (efecto salino secundario). Para interpretar el efecto salino secundario se presupone que poseerán actividad catálítica no sólo los iones hidrógeno (o hidroxilo), sino también los aniones, las moléculas de ácidos (o bases) no disociados y las moléculas del agua. El efecto salino primario fue explicado por J. Brönsted y N. Bjerrum. Utilizando la ecuación de Debye — Hückel para el coeficiente de actividad ellos demostraron, que el logaritmo de la constante de velocidad $k$ de la reacción entre dos iones depende linealmente de la raíz cuadrada de la fuerza iónica de la solución:

$$\log k = \text{const}_1 + \text{const}_2 z_A z_B \sqrt{J}, \qquad \text{(IV.83)}$$

donde $z_A$ y $z_B$ son las cargas de los iones reaccionantes. La constante de velocidad de la reacción entre el ion y la molécula es directamente proporcional a la fuerza iónica de la solución. Estas regularidades se han confirmado experimentalmente.

**C. Nociones actuales sobre el mecanismo del acto elemental de las reacciones iónicas.** A pesar de la gran variedad de reacciones iónicas en la fase líquida, todas ellas poseen una particularidad común: durante las mismas se efectúa un desplazamiento espacial de la carga de una partícula reaccionante a otra (electrón en las reacciones de transporte electrónico, protón en las de transporte del protón, partículas cargadas más pesadas en otras reacciones iónicas). El transporte de la carga en un disolvente polar siempre va acompañado de variación de la orientación de sus dipolos en las capas de solvatación de las partículas reaccionantes; o sea, siempre se produce una variación de la polarización del disolvente denominada *reorganización del disolvente.*

El papel de este factor se puede demostrar evidentemente comparando las reacciones más sencillas del transporte de un electrón entre las partículas A y B en la fase gaseosa y en un líquido polar. Supongamos que los niveles de energía del electrón en los iones A y B en la fase gaseosa son respectivamente $\varepsilon_A$ y $\varepsilon_B$. Al pasar el electrón de un ion a otro la variación de energía del electrón $\varepsilon_A - \varepsilon_B$, conforme a la ley de conservación de la energía, debe compensarse con la variación de las velocidades de las partículas A y B que chocan. Como el tiempo de la transición del electrón ($10^{-15}$—$10^{-16}$ s) es considerablemente menor que el intervalo durante el cual los núcleos pueden variar su posición ($> 10^{-13}$ s), en la fase gaseosa la transición de electrones puede efectuarse sólo entre las partículas con energías próximas de los niveles energéticos. Esta deducción se denomina principio de Franck—Condon.

En un líquido polar la posición de los niveles de energía de los electrones depende no sólo de su interacción con los núcleos de los iones, sino también de la interacción con los dipolos del medio, o sea, de la polarización del disolvente. Los dipolos del disolvente participan en el movimiento térmico y, por lo tanto, se producen fluctuaciones de la polarización del disolvente y las fluctuaciones correspondientes de la energía de interacción del electrón con el medio. Los niveles de energía de los electrones en los iones A y B a determinada configuración de los dipolos del disolvente se igualan, con lo que se cumple el principio de Franck—Condon y es posible el salto del electrón de un ion a otro.

La transición del electrón es posible, en principio, a culquier distancia $r$ entre partículas, pero su probabilidad dis-

minuye bruscamente al aumentar $r$ de modo que las transiciones se realizan prácticamente dentro de una región pequeña $\delta$ V de espacio a cierta distancia efectiva $r_0$, o sea, al chocar las partículas. En un líquido las partículas no se mueven, como en la fase gaseosa, libremente, sino que realizan los traslados de una «célula» formada por moléculas del disolvente, a otra, y la partícula se encuentra en cada «célula», por término medio, $10^{-9}$ s. Mediante esos saltos difusivos las partículas se aproximan y después se divergen de nuevo. En caso general los reactivos deben chocar muchas veces antes de realizarse la reacción. Así pues, la constante de velocidad de la reacción se puede expresar

$$k \approx f_{AB}(r_0)\,\overline{W}_{if}(r_0)\,\delta V, \qquad \text{(IV.84)}$$

donde $\overline{W}_{if}(r_0)$ es la probabilidad de la transición del electrón entre las partículas A y B a la distancia efectiva $r_0$; $f_{AB}(r_0)$ es la función correlativa binaria. Esta función caracteriza la probabilidad de acercamiento de los iones a una distancia $r_0$ dada. La magnitud $f_{AB}(r_0)$ depende principalmente de la geometría de las partículas reaccionantes y de sus cargas. Y la dependencia de la constante de velocidad de la naturaleza química de los reactivos se determina por la dependencia correspondiente de la probabilidad de transición $\overline{W}_{if}(r_0)$. El cálculo mecánico—cuántico demuestra que la probabilidad de la transición $\overline{W}_{if}(r_0)$ puede expresarse en forma

$$\overline{W}_{if}(r_0) = \text{const}\,|\,L\,|^2 \exp - \left(-\frac{E_A}{kT}\right), \qquad \text{(IV.85)}$$

donde $L$ es la integral de intercambio, que depende de la superposición de las funciones ondulatorias de los estados inicial y final (cuanto mayor sea la superposición de las funciones ondulatorias, tanto mayor será la probabilidad de la transición); $E_A$ es la energía de activación de un acto elemental aislado de la reacción; const une una serie de factores que caracterizan el estado de transición, particularmente, las frecuencias de las fluctuaciones de la polarización del disolvente, que conducen a la formación del estado de transición (término entrópico).

La probabilidad de la transición de electrón es diferente para las reacciones que tienen lugar fuera de la esfera y en su interior, ya que en último caso es indispensable tener

en cuenta la variación de los grados de libertad de vibración dentro del ion. Así, en el proceso de la transición $Fe(H_2O)_6^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow Fe(H_2O)_6^{3+}$ se acorta el enlace Fe—O. Si las frecuencias de vibración $\omega$ para el grado de libertad en cuestión son grandes ($\hbar\omega \gg kT$)*, entonces en el acto elemental de la reacción se produce el transporte del electrón y la variación simultánea de la longitud del enlace correspondiente. Pero si $\hbar\omega \ll$ $\ll$ kT, la variación de la longitud del enlace precede a la etapa de transporte del electrón.

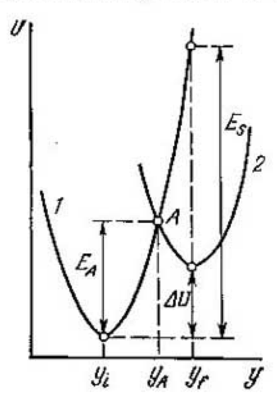



Fig. 26. Curvas potenciales de los estados inicial (1) y final (2) para las reacciones de transporte electrónico que no van acompañadas de variación de la estructura del ion:

$E_A$, energía de activación de la reacción; $\Delta U$, diferencia de energías de los estados inicial y final; $E_S$, energía de reorganización del disolvente

La reacción de transporte del protón es más compleja, ya que en este caso hay una ruptura y formación de los enlaces químicos, o sea, la perturbación de la estructura química de las partículas reaccionantes. La reacción dada incluye la etapa de aproximación y de orientación determinada de las partículas entre sí. A continuación deben producirse la reorientación de los dipolos del medio y la modificación de la configuración de los grados de libertad intramoleculares clásicos de los reactivos, después de lo cual altera simultáneamente el estado energético de las partículas reaccionantes, se efectúa la tunelación del protón y la variación correspondiente de los grados de libertad cuánticos intramoleculares de los reactivos. Por fin, los dipolos del medio adquieren la configuración correspondiente al estado final de la reacción y las partículas reaccionantes se divergen.

El mecanismo del acto elemental de las reacciones iónicas se puede interpretar con ayuda de las superficies de energía potencial del sistema en los estados inicial y final. Para las reacciones más sencillas de transporte electrónico, las

* Mediante $\hbar$ se designa la magnitud $h/2\pi$, donde $h$ es la constante de Planck.

que no se acompañan de modificación de la estructura del ion, se debe elegir como coordenada de la reacción (o sea, como el parámetro, que sufre variación durante el proceso) cierta coordenada generalizada, que caracteriza la configuración de los dipolos del medio. La fig. 26 muestra las curvas potenciales unidimensionales de los estados inicial y final de un sistema de tales reacciones. La coordenada $y_i$ corresponde a la configuración inicial de equilibrio de los dipolos del disolvente e $y_f$ corresponde a la configuración final. La coordenada $y_A$ caracteriza la orientación de los dipolos del disolvente en el estado de transición de la reacción. La curva *1* se obtiene sumando la energía potencial del sistema disolvente + partículas cargadas y la energía total del electrón a diferentes valores de la coordenada generalizada y en el estado inicial. La suma de las magnitudes mencionadas también se denomina *término electrónico*. La curva *2* representa el término electrónico del estado final. Puesto que en la primera aproximación los términos pueden ser aproximados por parábolas, para la energía de activación $E_A$ basándose en las correlaciones geométricas sencillas obtendremos la siguiente ecuación:

$$E_A = \frac{(E_s + \Delta U)^2}{4E_s}. \qquad \text{(IV.86)}$$

si $\Delta U \ll E_s$, de (IV.86) se deduce inmediatamente la ecuación

$$E_A \approx \frac{1}{4} E_s + \frac{1}{2} \Delta U, \qquad \text{(IV.87)}$$

que es equivalente a la correlación de Brönsted. La ecuación (IV.86) también es válida para reacciones con transporte de protón. Para transporte de electrón entre iones de igual naturaleza química $\Delta U = 0$ y $E_A = E_s/4$.

La energía de activación $E_A$ corresponde directamente al acto elemental de la reacción química y no incluye el consumo de energía que implica el envío de los reactivos a la zona de reacción.

Frecuentemente durante el transporte electrónico el oxidante y el reductor se relacionan entre sí por un puente formado por el ligante o por los ligandos, que funge como una especie de canal en el cual se efectúa la transmisión del

electrón. También es indispensable tener en cuenta la influencia catalítica de los iones de la solución. Así, la reacción $MnO_4^- \xrightarrow{\bar{e}} MnO_4^{2-}$ se acelera por los cationes, además la efectividad de la acción catalítica de los mismos aumenta en la serie $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$. Los mismos fenómenos se han descubierto en el proceso $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$. Surgen por la participación de los cationes en el estado de transición de la reacción. Los procesos de electrodo con participación de aniones también dependen en mucho de la naturaleza de los cationes de la solución.

El desarrollo de la teoría de las reacciones químicas en un líquido polar está estrechamente vinculado al de la química cuántica, a la teoría de las interacciones ion—ion e ion—dipolo, a la teoría de líquidos polares y exige un conocimiento detallado de la estructura de los reactivos. Actualmente son posibles sólo cálculos aproximados de valoración de los parámetros de las reacciones iónicas. Así, para la reacción $MnO_4^- \xrightarrow{+\bar{e}} MnO_4^{2-}$ en solución acuosa la constante de velocidad calculada es igual a $\sim 10^2 - 10^3$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (experimento nos da $10^4$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$). También se han realizado los cálculos de las reacciones de iones $Fe(CN)_6^{3-}$ y $Fe(CN)_6^{4-}$ con algunos radicales orgánicos y de las reacciones de transporte electrónico entre los hidratos de cobalto, hierro, cromo, vanadio y manganeso.

## *Capítulo V*

# FUNDIDOS Y ELECTRÓLITOS SÓLIDOS

### 1. Estructura de los líquidos iónicos y su conductividad

Numerosos procesos electroquímicos de importancia práctica (producción de aluminio, magnesio, metales alcalinos, halógenos libres, refinación de metales, etc.) se realizan en fundidos de electrólitos. Dichos fundidos también se utilizan en la técnica nuclear y en los elementos combustibles. Los iones son parte integrante principal de los electrólitos fundidos, lo que indica, ante todo, la alta conductividad de los fundidos. Por eso se llaman los electrólitos fundidos *líquidos iónicos*. Los líquidos iónicos pueden agruparse en dos clases:

1) fundidos de sales y sus mezclas; 2) fundidos de óxidos y sus mezclas. Esta clase de líquidos iónicos se preparan mezclando óxidos de los no metales ($SiO_2$, $GeO_2$, $B_2O_3$, $P_2O_5$, etc.) y óxidos de metales ($Li_2O$, $Na_2O$, $MgO$, $CaO$, $Al_2O_3$, etc.) y fundiendo después la mezcla. La composición general del fundido obtenido puede representarse por la fórmula $M_xO_y - N_pO_q$, donde M es el metal y N el no metal.

**A. Fundidos de sales.** Al fundir muchas de las sales se observa que aumenta su volumen de 10 a 25%. Y las mediciones estructurales roentgenográficas indican que en el fundido




Fig. 27. Red de un cristal ideal (*a*) y la estructura del líquido iónico correspondiente (*b*)

la distancia entre los iones con cargas opuestas es prácticamente la misma que en la sustancia sólida e incluso disminuye algo. La explicación de estos datos puede hallarse suponiendo que en la estructura del fundido iónico existen vacíos, o huecos. La comparación de la estructura del cristal y del líquido correspondiente (fig. 27, *a* y *b*) muestra que en el líquido sólo se conserva el orden de disposición de los iones de corto alcanze mientras que ya la segunda capa de coordinación se altera en grado considerable. Los huecos en el fundido se hallan en continuo movimiento, formándose y desapareciendo, aumentando o disminuyendo de dimensión. El tamaño medio del radio de los huecos se aproxima al radio iónico medio. Los huecos se forman debido al movimiento térmico de los componentes del líquido, así como también por los sitios vacantes que surgen al moverse los iones del seno de la solución a su superficie durante la fusión de la sustancia. La distribución de los huecos juega un importante papel en los procesos de transporte en los fundidos.

La conductividad de la sustancia individual fundida depende del tipo de enlace que ha existido en el estado sólido. Las sales con enlaces iónicos (por ejemplo, los cloruros de metales alcalinos y alcalino-térreos) se caracterizan por una alta conductividad en estado fundido y los fundidos de sustancias con enlace covalente ($BCl_3$, $AlCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$, $PCl_5$, etc.) son malos conductores o no conducen en absoluto la corriente eléctrica.

La conductividad de una sal iónica fundida generalmente supera en una o dos órdenes la de la solución acuosa del mismo electrólito. Así, por ejemplo, la conductividad específica del fundido de KCl a 800 °C es igual a 24,2 S/m, mientras que la de la solución acuosa del cloruro de potasio <3 S/m. Sin embargo la conducción de los fundidos es 3—4 órdenes menor que la de los metales líquidos, por ejemplo, la del mercurio. Para comparar las conductividades de diferentes sales fundidas y de las soluciones acuosas, se recurre a la conductividad equivalente. Sin embargo, al analizar los fundidos surge un problema relacionado con la estrecha dependencia entre $\Lambda$ y la temperatura y con la imprescindible necesidad de elegir una temperatura de comparación correspondiente, tanto más que las temperaturas de fusión de diferentes sustancias son distintas. Cerca de la temperatura de fusión se produce una variación particularmente brusca de la conductividad, porque al fundirse se destruye (se disocia) la red iónica. Generalmente se comparan las magnitudes $\Lambda$ a unas temperaturas absolutas que superan en un 10% la temperatura absoluta de la fusión. En tal caso, parece llegar la disociación prácticamente completa de la red cristalina.

En serie de las sales LiCl—NaCl—KCl—RbCl—CsCl la conductividad aumenta al disminuir el radio cristalográfico del catión. Este resultado se explica por la ausencia de capas de solvatación en los iones dentro de los fundidos. Del mismo modo en los fundidos de haluros de un metal alcalino (excepto los de litio) la conductividad aumenta en la serie $I^- < Br^- < Cl^-$. La conductividad de la mayoría de los fundidos se eleva al aumentar la temperatura y para una serie de sales corresponde a la ecuación:

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp(-E_\Lambda/RT), \qquad (V.1)$$

donde $E_\Lambda$ es la energía de activación de la conductividad indispensable para que el ion pueda superar la interacción

con los iones circundantes y realizar el salto al sitio vacante. Se conocen ejemplos en que las dependencias log $\Lambda$ — $1/T$ están notablemente curvadas, posiblemente debido a la perturbación de la estructura del fundido en función de la temperatura.

A diferencia de las soluciones, en los fundidos individuales de los electrólitos es imposible el surgimiento del gradiente de concentración, y por lo tanto, en ellos sólo se puede estudiar la autodifusión introduciendo iones radioactivos y observando a qué velocidad se difunden. Los coeficientes de autodifusión en los fundidos tienen el mismo orden ($\sim 10^{-9}$ $m^2/s$) que en las soluciones acuosas a temperaturas corrientes, y aproximadamente obedecen a la ecuación de Stokes—Einstein [ecuación (IV.52)]. Al mismo tiempo no siempre la ecuación de Nernst—Einstein [ecuación (IV.13)] se cumple para los fundidos. Este resultado indica el carácter complejo del proceso de autodifusión. Por ejemplo, en el fundido de NaCl, probablemente, estén presentes los iones $Na^+$ y $Cl^-$ y también los pares *iónicos* $\overline{Na^+, Cl^-}$. Por eso es posible el desplazamiento no sólo de los iones $Na^+$ y $Cl^-$, sino también de $Na^+$, $Cl^-$ hacia los pares unidos de sitios vacantes. Este mecanismo complementario de transporte sólo contribuye al proceso de autodifusión y disminuye la conductividad, ya que el par iónico no lleva carga.

Estudiemos el problema de los números de transporte en fundidos individuales de electrólitos. Por una parte, en los fundidos desparecen las complicaciones debidas a la solvatación de los iones y el transporte del disolvente, por otra, surgen algunas nuevas e interesantes peculiaridades. Supongamos que en un tubo en forma de U se hallan el fundido de la sal MA y dos electrodos (cátodo y ánodo) del metal M. El paso de la corriente continua a través del fundido y a través de la solución del electrólito es posible sólo si en los electrodos se producen transformaciones electroquímicas que obedecen a la ley de Faraday. Al pasar un faraday de electricidad en el cátodo se desprenderá 1 equiv.g. del metal M, y simultáneamente en la sección catódica entrarán $t_+$ equiv. g de cationes $M^+$ y saldrán de ella $t_-$ equiv.g de aniones $A^-$. De tal modo, la cantidad de sal en la sección catódica disminuirá $t_-$ equiv.g. En la sección anódica se disolverá 1 equiv. g del metal del ánodo, $t_-$ equiv.g de aniones $A^-$ entrará en dicha sección y $t_+$ equiv.g de cationes saldrá de ella. Así pues, en la sección anódica la cantidad de sal MA

aumentará en $t_-$ equiv.g. Por consiguiente, la electrólisis del fundido va acompañada de transporte de $t_-$ equiv.g de sal del espacio catódico al anódico. Podría creerse que en este caso se elevaría el nivel del fundido en la sección anódica y esa alteración permitiría calcular $t_-$. Pero en realidad la diferencia de niveles provoca un flujo del líquido de la sección anódica a la catódica y la igualación de los niveles, así que es prácticamente imposible determinar en el sistema descrito los números de transporte en el fundido a causa del surgimiento de la fuerza de gravedad que se contrapone al flujo del electrólito del cátodo al ánodo. Por

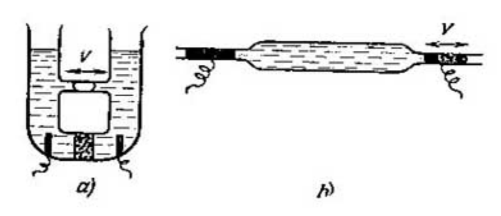



Fig. 28. Tipos de células para medir los números de transporte en los fundidos

eso los espacios catódico y anódico se separan por una membrana porosa que impide el paso del fundido bajo la acción de la fuerza de gravedad. Entonces el número de transporte del anión se puede calcular por el aumento del volumen $\Delta V$ del espacio anódico:

$$t_- = \frac{96\,500 \Delta V}{Q V_e}, \qquad (V.2)$$

donde $Q$ es la cantidad de electricidad que ha pasado; $V_e$ es el volumen de un equivalente gramo del electrólito. El método descrito es totalmente análogo al de Hittorf para las soluciones de electrólitos, pero para el cálculo en las soluciones se utiliza la variación de la concentración y no la del volumen.

Mas el empleo de la membrana no llega a eliminar totalmente el flujo gravitacional. Por eso se han propuesto células especiales para calcular los números de transporte en fundidos individuales. En una de las células (fig. 28, *a*)

el contacto eléctrico entre los espacios anódico y catódico se verifica a través de una membrana porosa, pero el flujo del líquido puede realizarse a través de un tubo capilar en el cual hay una burbuja de aire. Por cuanto el desplazamiento de la burbuja se lleva a cabo bajo la acción de una fuerza pequeña, el flujo del líquido a través de la membrana se elimina totalmente. Los números de transporte se calculan a partir de la velocidad del desplazamiento de la burbuja. En la estructura de la célula (fig. 28, *b*) la aparición del flujo hidrostático se evita a costa de la posición horizontal del sistema. Los números de transporte se determinan por el desplazamiento de los electrodos líquidos que limitan el fundido por los lados. También se ha propuesto un método para determinar los números de transporte mediante indicadores radioactivos. No se ha llegado a un pleno acuerdo respecto a los resultados de la determinación de los números de transporte mediante diferentes métodos. A continuación se exponen los números de transporte en los fundidos:

| Fundido | $NaCl$ | $KCl$ | $AgCl$ | $NaNO_3$ | $TlCl$ | $PbCl_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_+$ . . . | 0,87 | 0,77 | 0,54 | 0,71 | 0,50 | 0,30 |

En la práctica habitualmente no se utilizan fundidos individuales, sino mezclas de electrólitos fundidos. Las mezclas frecuentemente poseen una temperatura de fusión más baja que sus componentes. Algunas veces al mezclar los fundidos que no conducen corriente eléctrica se obtienen mezclas de alta conductividad.

En caso ideal se puede esperar que la conductividad equivalente varíe linealmente con la composición de la mezcla. Se ha descubierto tal comportamiento en el sistema $NaNO_3$—$NaNO_2$. En otros sistemas se han hallado unas desviaciones de la linealidad, particularmente considerables en mezclas de electrólitos con valencia distinta así como también cuando es notable la diferencia de los radios de los cationes y de los aniones de las sales mezcladas.

Las desviaciones de la idealidad pueden provocarse por causas distintas. En el sistema $KCl$—$LiCl$, por ejemplo, se observa un mínimo de conductividad débilmente expresado a un contenido pequeño de $LiCl$ en la mezcla. En estos fundidos los números de transporte de los cationes son notablemente mayores que los de los aniones, o sea, son los cationes los que principalmente transportan la corriente

eléctrica. La distancia entre los iones en LiCl es menor que en KCl. Por eso al sustituir parcialmente $K^+$ por $Li^+$ en el fundido KCl, se efectúa, probablemente, una compresión de la semired de los aniones cloruro y se dificulta la migración de los cationes $K^+$ que proporcionan la mayor aportación a la conductividad, si son pequeñas las concentraciones de $Li^+$. El aumento del contenido de LiCl en la mezcla conduce a que se eleve la aportación de $Li^+$ a la conductividad, así que ésta empieza a crecer y se aproxima a la observada en LiCl puro.

En los sistemas binarios: $CdCl_2$—KCl, $PbCl_2$—KCl, $AlCl_3$ — NaCl, $ZrCl_4$—NaCl, $MgCl_2$—KCl y otros

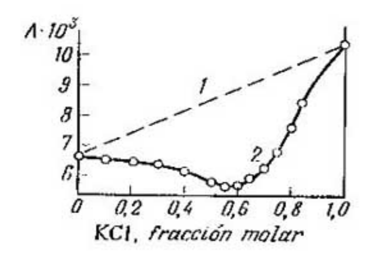



Fig. 29. Variación de la conductividad equivalente con la composición del fundido de la mezcla $CaCl_2$ — KCl:
1, para la actividad rigurosa de la conductividad; 2, datos experimentales

se observan mínimos expresados nítidamente de conductividad (fig. 29). Este fenómeno indica, por lo visto, que en las mezclas se forman los iones complejos. Las mediciones de los números de transporte pueden algunas veces demostrar la formación de complejos. Así, durante la electrólisis del fundido $PbCl_2$—KCl el plomo migra hacia el ánodo, ya que forma parte de la composición del anión complejo.

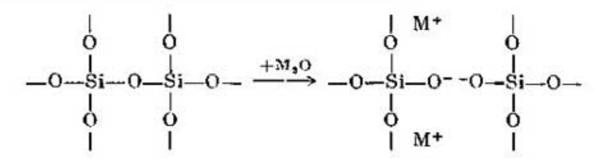
También se conocen sistemas con desviaciones positivas de las isotermas de conductividad de la isoterma ideal ($CdCl_2$—$PbCl_2$, $CdCl_2$—$BaCl_2$ y otras), lo que indica la debilitación de la asociación de iones en tales mezclas comparadas con los complejos puros.

**B. Fundidos de los óxidos.** Los fundidos de sales se investigan habitualmente dentro de un intervalo de temperaturas de 500 a 1200° C. El paso de sistema de óxidos al estado líqui-

do se efectúa a temperaturas más altas (1000—3000 °C). Por eso investigar los fundidos de óxidos constituye un problema experimental muy complejo. El estudio de los óxidos fundidos es importante para explicar la estructura de los vidrios, de la cerámica, y el mecanismo de los procesos que se producen en la superficie de separación de los metales fundidos y la escoria en metalurgia.

La conductividad específica $\varkappa$ de los fundidos de óxidos es relativamente alta. La $\varkappa$ de la mezcla $CaO—SiO_2$ (1 : 1) a 1700 °C es aproximadamente de 8 S/m. Generalmente al aumentar el contenido de catión metálico, $\varkappa$ del fundido aumenta. La conductividad crece al elevarse la temperatura con la particularidad de que las dependencias $\log \varkappa$ de $1/T$ constantan de uno o dos segmentos lineales. La electrólisis de muchos fundidos de óxidos indica que su conducción iónica es de 100%. Los números de transporte de los cationes en una serie de fundidos se aproximan a la unidad.

No existe hoy una teoría que ofrezca una explicación unívoca de todas las propiedades de los fundidos de óxidos. Se han estudiado más detalladamente los sistemas $M_xO_y \times \times Si_pO_q$, cuyo comportamiento puede interpretarse satisfactoriamente basándose en la hipótesis de la estructura polianiónica discontinua (O. A. Yesin, J. Bokris). Se supone que el $SiO_2$ puro fundido posee una red tridimensional discontinua con cierto número de enlaces destruidos térmicamente y una pequeña cantidad de moléculas $SiO_2$ libres. Al introducir los óxidos de metales $M_2O$ o MO hasta 10—20% moleculares se efectúa la ruptura de una parte más de los enlaces en la red de sílice (el número de enlaces rotos es aproximadamente igual al de átomos de O añadidos) y surgen también partículas que contienen $M^+$:




En las mezclas que contienen de 12 a 33% de $M_2O$ el sistema se separa en dos fases: una de $SiO_2$ vítreo y otra de $M_2O \cdot 2SiO_2$. Esta última en forma de películas de algunas capas moleculares de grosor, separa las regiones ricas en

$SiO_2$. Estas regiones de $SiO_2$ vítreo se denominan «icebergos» (témpanos de hielo). No está excluido que en el fundido surgen polianiones discontinuos de composición $Si_6O_{15}^{6-}$. Si el contenido de $M_2O$ es de 33 a 50% el fundido contiene iones discontinuos $Si_3O_9^{6-}$ y $Si_6O_{15}^{6}$ o $Si_4O_{15}^{8-}$ y $Si_8O_{20}^{8-}$. En los fundidos con 50—66% $M_2O$ surgen aniones en cadena $Si_nO_{3n-1}^{(2n+2)}$ (por ejemplo, $Si_2O_7^{6-}$). Si el contenido de $M_2O$ > > 66% en el fundido surgen $SiO_4^{4-}$ y $O^{2-}$. El modelo examinado explica la conducción iónica de los fundidos y los números de transporte. En efecto, los grandes aniones de sílice no deben participar prácticamente en el traslado de la corriente eléctrica, lo que se observa en los experimentos. Sin embargo, por ahora no se han obtenido demostraciones directas de modelo polianiónico discontinuo.

## 2. Conductividad de los electrólitos sólidas

**A. Cristales iónicos.** K. Tubant fue el primero en investigar minuciosamente la conductividad de los electrólitos sólidos, mediante un método análogo al de Hittorf para soluciones de electrólitos. Como ejemplo se pueden citar los experimentos con la modificación $\alpha$ de AgI. K. Tubant prensó tres pastillas cilíndricas de AgI, las pesó y las fijó entre un ánodo de plata y un cátodo de platino de masa conocida (fig. 30). Se conectaba al circuito eléctrico un

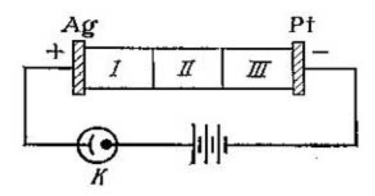



Fig. 30. Determinación de los números de transporte en los electrólitos sólidos:

*I*, *II* y *III*, pastillas de $\alpha$-AgI; *K*, culombímetro

culombímetro para determinar la cantidad de electricidad que pasa. Después de pasar la corriente eléctrica se separaban las pastillas y se pesaban las pastillas y los electrodos. En los experimentos con $\alpha$-AgI se halló que la masa del ánodo de

plata disminuye, mientras la del cátodo aumenta en la misma magnitud sin que varíe la de las pastillas. De donde se deduce que $\alpha$-AgI posee una conductibilidad puramente catiónica: el número de transporte del catión es igual a la unidad, y el número de transporte del anión, a cero. Los cationes $Ag^+$ se desprenden del ánodo en $\alpha$-AgI, migran hacia el cátodo y se precipitan en él. Un experimento análogo con $PbCl_2$ sólido mostró que este electrólito posee una conductibilidad puramente anódica. Mediciones semejantes se realizaron con un gran número de sustancias. Algunas veces surgían complicaciones, porque el metal no sólo se precipitaba en el cátodo, sino también en forma de dendritos finos penetraba a través de las pastillas acortando por fin los electrodos. Para evitar tal fenómeno se introducían consecutivamente con la sustancia estudiada pastillas de otros materiales «protectores», a través de los cuales no pasaban las dendritas. Se descubrieron sales con conductibilidad puramente electrónica. Al pasar la corriente eléctrica a través de tales sustancias no se producía ninguna variación de la masa de las pastillas y de los electrodos. Los números de transporte en compuestos diferentes se exponen en la tabla 9.

Los experimentos han demostrado que la conductibilidad iónica y los números de transporte dependen en alto grado de la pureza del preparado a estudiar (fig. 31) así como de las condiciones en que se prepara. Estas dependencias son particularmente notables a temperaturas más bajas. Por eso el segmento de la curva de conductibilidad a temperaturas bajas se denomina región de conductibilidad por impurezas o sensible-estructural. A temperaturas más altas la conductibilidad deja de depender de los mencionados factores. Esta región de temperaturas se llama región de conductibilidad intrínseca. El intervalo de temperaturas durante el cual se realiza el paso de la conductibilidad por impurezas a la intrínseca depende del grado de pureza del electrólito.

La conductibilidad iónica intrínseca de cuerpos sólidos indica la presencia de defectos de su estructura cristalina. En efecto, si el cristal fuese absolutamente ideal, sería posible el transporte de los iones a través de él sólo a costa del intercambio de lugares entre catión y anión de la red. Sin embargo, el cálculo muestra que tal intercambio es muy poco probable, ya que requiere alto consumo de energía.

*Tabla 9*

NÚMEROS DE TRANSPORTE EN ELECTROLITOS SÓLIDOS

| Compuesto | t, °C | Número de transporte del catión | Número de transporte del anión | Número de transporte del electrón |
|---|---|---|---|---|
| NaCl | 400 | 1,00 | 0,00 | — |
| | 600 | 0,95 | 0,05 | — |
| AgCl | 20—350 | 1,00 | — | — |
| α-AgI | 150—400 | 1,00 | — | — |
| $BaCl_2$ | 400—700 | — | 1,00 | — |
| $PbCl_2$ | 200—450 | — | 1,00 | — |
| CuCl | 18 | 0,00 | — | 1,00 |
| | 110 | 0,03 | — | 0,97 |
| | 232 | 0,50 | — | 0,50 |
| | 300 | 0,98 | — | 0,02 |
| | 366 | 1,00 | — | 0,00 |

I. Y. Frenkel (1926) fue el primero en estudiar a qué se debe la conductibilidad iónica de los cuerpos sólidos. Supuso que a consecuencia de las fluctuaciones térmicas los iones pueden adquirir una energía suficiente para abandonar sus posiciones normales en los nudos de la red y desplazarse («evaporarse») a posiciones intersticiales. Los iones intersticiales pueden saltar de una posición intersticial a otra. Los nudos de la red que quedan vacantes efectúan a su vez saltos, ya que los iones vecinos pueden ocupar estos sitios vacantes (huecos), librando los nudos de la red. En su desplazamiento iones intersticiales y huecos pueden encontrarse y recombinarse. Si se aplica al cristal un campo eléctrico, los saltos de los iones intersticiales en dirección del campo son más frecuentes que en la contraria, es decir, a través del cristal pasa la corriente eléctrica. El número de iones intersticiales aumenta al elevarse la temperatura; los iones intersticiales se forman con mayor facilidad en redes con grandes huecos, y los iones de dimensiones pequeñas se desplazan más fácilmente a posiciones intersticiales que los iones grandes. La combinación del hueco e ion en el intersticio se denomina defecto de Frenkel. La concentración de tales defectos es proporcional a $\exp(-E_g/2kT)$, donde $E_g$ es la energía necesaria para el transporte del ion desde el nudo de la red al intersticio. De un ejemplo clásico de un compuesto con defectos de Frenkel puede servir el cloruro de plata. Los iones de plata de dimensiones rela-

tivamente pequeñas se desplazan a las posiciones intersticiales y determinan una conductibilidad puramente catiónica de los cristales de AgCl.

Los defectos de Frenkel no son el único tipo de defectos de cristales iónicos. V. Schottky (1935) demostró que un

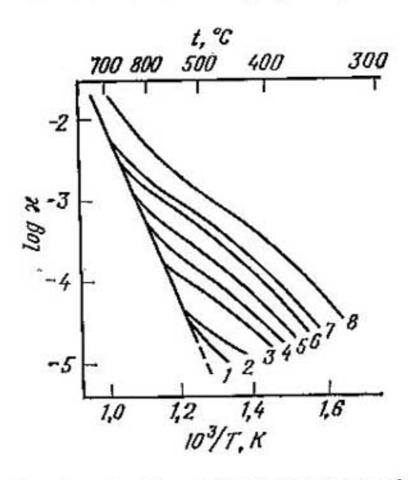



Fig. 31. Dependencia entre la conductividad específica de cloruro de potasio sólido y la temperatura:

*1*, KCl recristalizado; *2*, KCl de la marca p.p.a.; *3*, KCl + $1,2\cdot10^{-5}$ fracciones molares de $SrCl_2$; *4*, KCl + $2\cdot10^{-5}$ fracciones molares de $SrCl_2$; *5*, KCl + $3,5\times10^{-5}$ fracciones molares de $SrCl_2$; *6*, KCl + $6\cdot10^{-5}$ fracciones molares de $SrCl_2$; *7*, KCl + $9\cdot10^{-5}$ fracciones molares de $SrCl_2$; *8*, KCl + $1,0\cdot10^{-4}$ fracciones molares de $SrCl_2$

cristal real puede carecer de los iones intersticiales y a la vez una parte de los nudos de la red resulta libre. Como en total debe guardarse el equilibrio de las cargas eléctricas, a cada vacancia catiónica le corresponde un hueco aniónico. La combinación de huecos catiónicos y vacancias aniónicas en un cristal iónico se denomina defecto de Schottky. El proceso del paso de la corriente eléctrica en un cristal de tal tipo se puede considerar como una realización consecuente del paso de los iones de la red cristalina a la vacancia vecina. La movilidad de los huecos catiónicos y aniónicos en general es distinta, lo que determina una conductibilidad eminentemente catiónica o aniónica. Los haluros de metales

alcalinos son ejemplo típico de compuestos con defectos de Schottky.

También surgen perturbaciones de la red al introducir compuestos extraños. Por ejemplo, al agregar $SrCl_2$ al KCl una parte de los iones $K^+$ se sustituye en los nudos de la red por iones $Sr^{2+}$. Como $Sr^{2+}$ lleva una carga positiva mayor, para que se realicen las condiciones de electroneutralidad en la red debe surgir la correspondiente cantidad de huecos catiónicos. El movimiento de huecos produce un aumento considerable de la conductibilidad. Si las temperaturas son altas, la concentración propia de los huecos en el cristal resulta considerablemente mayor que la de los huecos «inducidos», por la presencia de iones extraños. Por lo mismo la región de temperaturas altas se denomina región de conducción intrínseca.

La condición de electroneutralidad del cristal iónico al formarse el hueco catiónico o aniónico también puede satisfacerse si se extraen o se introducen simultáneamente los electrones. En tal caso surgen cuerpos con conducción electrónica producida por electrones cuasilibres y huecos positivos.

La teoría de Frenkel—Schottky permite obtener las correlaciones cuantitativas entre la conductibilidad y la concentración de los defectos. Por eso, luego de haber medido la conductibilidad de un electrólito sólido, se puede, mediante las ecuaciones correspondientes, calcular el número de los defectos. Por ejemplo, se ha determinado que en NaCl a temperatura próxima a la de fusión, la concentración de los huecos es igual a $10^{24}$ $m^{-3}$ (1 hueco por cada 10 000 cationes). Entre los electrólitos sólidos cuya conductividad está condicionada a la introducción de los iones extraños se deben señalar los óxidos de los elementos del subgrupo IV B ($ZrO_2$, $HfO_2$, $CeO_2$, $ThO_2$) estabilizados con adiciones de óxidos de otros metales (por ejemplo, CaO). A temperaturas $\geqslant 1000$ °C tales electrólitos poseen una conductibilidad relativamente alta respecto a los iones oxígeno con carga negativa. Basándose en esos electrólitos se han construido los captadores para determinar la presencia del oxígeno en ciertos procesos metalúrgicos. Estos electrólitos también se emplean en pilas de combustible de alta temperatura.

**B. Superconductores iónicos.** Los postulados de I. Y. Frenkel y V. Schottky resultaron absolutamente aplicables a los cristales iónicos de baja conductibilidad, mas no explicaban

la conductibilidad relativamente alta de tales sustancias como $\alpha$-AgI, $\alpha$-CuI, CuBr, $\alpha$-$Ag_2S$. Durante los últimos decenios se han sintetizado gran número de compuestos de alta conductibilidad iónica a temperaturas ligeramente elevadas e incluso a temperatura ambiente. Esos electrólitos sólidos a veces se denominan superconductores iónicos. Constituyen un gran grupo de los electrólitos sólidos de este tipo $\alpha$-AgI y los compuestos basados en él del tipo de $MAg_4I_5$, donde M = $Rb^+$, $K^+$, $NH_4^+$; $\alpha$-$Ag_2HgI_4$, las sales dobles de AgI con ioduros de tetralquilamonio: $[(CH_3)_4N]_2 \cdot Ag_{13}I_{15}$; etc. sales dobles de AgI con ioduro de piridinio: $(C_5H_5NH) \cdot Ag_4I_5$. Poseen alta conducción iónica $Ag_3SI$, $Ag_3SBr$, $\alpha$-$Ag_2SO_4$; $\alpha$-$Cu_2HgI_4$, $\alpha$-$Ag_{1,14}Cu_{0,86}HgI_4$; $\alpha$-$Li_2SO_4$; $\alpha$-$Li_2WO_4$, etc. Se ha descubierto alta conductibilidad iónica en los compuestos del tipo de $\beta$-alúmina $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, de algunos ferritos ($KFe_5O_8$, $KFe_7O_{11}$; estos compuestos poseen también alta conductibilidad electrónica). En la tabla 10 se exponen las conductividades específicas de algunos electrólitos sólidos. Uno de los mejores electrólitos sólidos es $RbAg_4I_5$, cuya conductividad eléctrica a temperatura ambiente se aproxima a la de las soluciones concentradas de electrólitos.

Una característica cuantitativa importante del electrólito sólido es la dependencia de su conductividad de la temperatura. En la fig. 32 se exponen estas dependencias para algunos compuestos, y para comparar se exponen también los datos correspondientes de los electrólitos sólidos clásicos, AgCl, AgBr y el electrólito combinado $ZrO_2 + CaO$. La conductibilidad de los superconductores iónicos no se eleva tan intensamente al aumentar la temperatura como

*Tabla 10*

CONDUCTIVIDAD ESPECÍFICA DE ELECTRÓLITOS SÓLIDOS

| Electrólito | t, °C | $\varkappa$, S/m |
|---|---|---|
| $RbAg_4I_5$ | 20 | 2,7 |
| $KAg_4I_5$ | 20 | 2,1 |
| $\alpha$-AgI | 150 | 10 |
| $[(CH_3)_4N]_2 \cdot Ag_{13}I_{15}$ | 20 | 0,4 |
| $(C_5H_5NH) \cdot Ag_5I_6$ | 22 | 0,4 |
| $NaAl_{11}O_{17}$ | 25—300 | 0,3—3 |

en los cristales iónicos clásicos, o sea que la energía de activación de la conductibilidad es considerablemente menor en los electrólitos superconductores. Otra peculiaridad característica de estos electrólitos es que existen dentro de un limitado intervalo de temperaturas. La limitación a temperaturas altas, se produce por la fundición de los electrólitos sólidos o por su descomposición. La conducción de superconductores iónicos al fundirse éstos incluso a veces disminuye algo (por ejemplo, para α-AgI, α-CuBr). La fig. 32 muestra

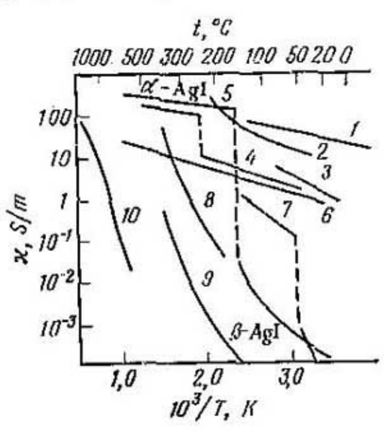



Fig. 32. Dependencia de la conductividad específica de la temperatura para los electrólitos sólidos siguientes:
1, $RbAg_4I_5$; 2, $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$; 3, $Ag_7I_4PO_4$; 4, $Ag_3SI$; 5, AgI; 6, $AgAl_{11}O_{17}$; 7, α-$Ag_2HgI_4$; 8, AgBr; 9, AgCl; 10, $ZrO_2$ + CaO

también la brusca disminución de la conductibilidad, típica para muchos electrólitos sólidos, al alcanzar la temperatura característica a cada compuesto o solución sólida. A veces la disminución brusca de ϰ se efectúa a temperaturas muy bajas. Así, en $KAg_4I_5$ se observa este fenómeno a —136 °C, y en $RbAg_4I_5$, a —155°C. La disminución brusca de la conductibilidad va también acompañada de brusca variación de la compresibilidad, del coeficiente de absorción del ultrasonido, de saltos de la capacidad calorífica y de una variación brusca de otras propiedades.

Los coeficientes de difusión de los iones conductores en los superconductores se aproximan ($10^{-9}$—$10^{-10}$ $m^2/s$) a los coeficientes de difusión de iones en soluciones acuosas y en

fundidos. Es característico que el movimiento de los iones durante la difusión suele ser más lento que durante la migración, o sea, se altera la correlación de Nernst—Einstein. Los superconductores iónicos poseen una conductibilidad unipolar, precisamente catiónica. Así, el número de transporte de los iones plata en $RbAg_4I_5$ es igual a $1,00 \pm 0,01$. En el polialuminato de sodio transportan la corriente eléctrica exclusivamente los iones sodio. La naturaleza de las altas velocidades de transporte iónico en los electrólitos sólidos estudiados no está totalmente explicada. Sin embargo, no sugiere dudas de que su causa se halla en la especial estructura cristalina de esos compuestos. Así, en la estructura del electrólito sólido más estudiado $\alpha$-AgI los iones $I^-$ forman una compacta red cúbica centrada en el cuerpo en cuyos huecos se sitúan los iones $Ag^+$. Cada ion $Ag^+$ posee 21 posiciones prácticamente equivalentes. De modo que el número de huecos catiónicos en la red es considerablemente mayor que de cationes. La subred de los cationes plata resulta muy desordenada. La desordenación semejante también es característica de $\alpha$-$RbAg_4I_5$ en cuya estructura a cada 16 iones plata corresponden no menos de 56 posiciones de la red formada por iones $Rb^+$ y $I^-$. La red de alúmina $\beta$ la constituyen bloques semejantes a la espinela, formada por iones oxígeno y $Al^{3+}$ o $Fe^{3+}$ y unidos entre sí por iones $O^{2-}$. Iones $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $Ag^+$, etc., se ubican en las rendijas entre los bloques. Sólo aproximadamente un 35% de las posiciones accesibles a estos iones están ocupadas. Los iones pueden desplazarse sólo a lo largo de las rendijas y no pueden atravesar los bloques semejantes a espinela. Por lo que la conductibilidad de las alúminas $\beta$ posee carácter bidimensional (anisotropía de la conducción).

En los cristales desordenados los cationes conductores no se ubican en posiciones determinadas de la red, sino que migran continuamente por los huecos. La subred catiónica de esos cristales está destruida y se halla en estado cuasilíquido. Además, se igualan las nociones de hueco e intersticio, el número de huecos es próximo e incluso supera el de los propios iones. Por lo tanto, no se puede aplicar a los cristales desordenados la teoría de Frenkel—Schottky basada en el supuesto de los defectos insignificantes de la estructura ideal del cristal.

Los segmentos de variación brusca de la conductibilidad de electrólitos sólidos, cuando éstos se convierten en supercon-

ductores iónicos (véase la fig. 32), se pueden considerar como consecuencia de la fusión de la subred catiónica. Frecuentemente, aunque no siempre, la fusión de la subred catiónica va acompañada de transición de fase. Por ejemplo, para AgI en el segmento de variación brusca de $\varkappa$ se observa la transición de la estructura wurtzita de $\beta$-AgI a la red cúbica centrada en el cuerpo compacta de $\alpha$-AgI. El superconductor iónico puede presentarse en forma de armazón aniónico rígido perforado, «impregnado de líquido catiónico». A veces el armazón rígido ofrece una menor resistencia al movimiento del líquido catiónico que los aniones en la fusión del electrólito. Por eso es posible incluso la disminución de la conducción al fundirse el electrólito sólido. La teoría cuantitativa de la conducción de superconductores iónicos se halla en estado de elaboración. Este tipo de electrólitos despierta actualmente interés especial debido a las posibilidades que ofrece su amplio empleo práctico.

# Segunda parte

# TERMODINAMICA Y CINETICA ELECTROQUIMICAS

## *Capítulo VI*

## FUNDAMENTOS DE LA TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

### 1. Potencial electroquímico y equilibrio en la superficie de separación electrodo—solución

Al estudiar los equilibrios en la superficie de separación interfacial con participación de partículas cargadas (en particular, en la superficie de separación electrodo—solución) posee importancia fundamental la noción del potencial electroquímico. El potencial electroquímico se puede determinar de modo análogo a cómo se determina el potencial químico. Como se deduce de la termodinámica química el potencial químico de una partícula no cargada $i$ es

$$\mu_i = (\partial G/\partial N_i)_{p,\,T,\,N_{j\neq i}}, \qquad \text{(VI.1)}$$

donde $G$ es la energía libre de Gibbs (potencial isobárico termodinámico); $p$, la presión; $T$, la temperatura; $N_{j\neq i}$, el número de moles de todos los demás componentes del sistema excluyendo el componente $i$. La magnitud $G$ depende de la composición del sistema, de la presión y de la temperatura. Si constituyen el componente $i$ las partículas cargadas, su estado en el sistema, además de depender de la composición, presión y temperatura, también dependerá de la magnitud del campo eléctrico. Por lo que, para la descripción completa del comportamiento de las partículas cargadas se introduce en el sistema la energía electroquímica libre

de Gibbs $\bar{G}$, cuyo diferencial total es igual a

$$d\bar{G} = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dN_i + F\sum_i z_i\varphi\,dN_i, \qquad \text{(VI.2)}$$

donde $S$ es la entropía; $V$, el volumen del sistema, $\varphi$, el potencial eléctrico de la parte del sistema en la cual se hallan las partículas del tipo $i$; $z_i$, la carga de las partículas del tipo $i$, teniendo en cuenta su signo. Por analogía con la correlación (VI.1) el potencial electroquímico de las partículas cargadas $i$ lo determina la derivada de la magnitud $\bar{G}$ respecto al número de moles del componente dado:

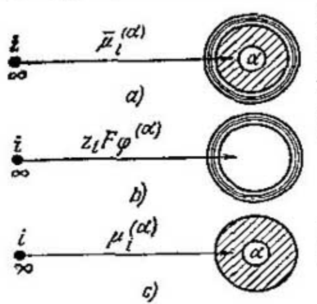



Fig. 33. Descomposición del potencial electroquímico de la partícula $i$-ésima en la fase $\alpha$ en las componentes química y eléctrica

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i}\right)_{p,\,T,\,N_{j\neq i}}. \qquad \text{(VI.3)}$$

De las ecuaciones (VI.2) y (VI.3) se deduce que

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F\varphi. \qquad \text{(VI.4)}$$

Al examinar los fenómenos en las superficies de separación interfacial es indispensable indicar a qué fase corresponden las magnitudes $\bar{\mu}_i$, $\mu_i$ y $\varphi$. Los índices superiores designan la fase, por ejemplo, para la fase $\alpha$

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i F\varphi^{\alpha}. \qquad \text{(VI.5)}$$

El sentido físico de las magnitudes que integran la ecuación (VI.5), merece un interés especial. Supongamos que la fase conductora $\alpha$ (metal o solución del electrólito) tiene forma de esfera, toda su carga eléctrica está concentrada en una delgada capa superficial, mientras la partícula cargada $i$ está situada en el vacío a una distancia infinitamente grande de la fase $\alpha$ (fig. 33, *a*). Si esta partícula se traslada al interior de la fase $\alpha$, el trabajo realizado multiplicado por la constante de Avogadro nos dará la magnitud $\bar{\mu}_i^{\alpha}$. De este modo, el potencial electroquímico de la partícula $i$ en la fase $\alpha$ es igual al trabajo realizado para trasladar un mol del componente dado $i$ desde el infinito en el vacío hasta el interior de la fase dada.

Para dividir este trabajo en sus componentes «químico» y «electrostático», supongamos que se pueda eliminar de la fase $\alpha$ la capa superficial cargada que contiene además el *potencial superficial* $\chi^\alpha$. En las soluciones la magnitud $\chi^\alpha$ está condicionada a una determinada orientación de los dipolos del disolvente que se hallan en la superficie, mientras en la superficie de separación metal—vacío el potencial superficial surge debido al parcial desplazamiento del gas electrónico respecto a los iones de la red cristalina y en conjunto con las cargas positivas de éstos forma una capa dipolar. Si en tal capa cargada vacía se introduce desde el infinto una partícula $i$ con carga $z_i e_0$, habrá que realizar un trabajo $z_i e_0 \varphi^\alpha$ (fig. 33, *b*). Multiplicando este trabajo por la constante de Avogadro obtendremos la componente electrostática del potencial electroquímico, $z_i F \varphi^\alpha$. Llámase *potencial interno* de la fase $\alpha$ a la magnitud $\varphi^\alpha$ que lo integra. **El potencial interno es la suma adicional del** *potencial externo* $\psi^\alpha$, **condicionado a las cargas electrostáticas** libres de la fase $\alpha$*, **y del potencial superficial** $\chi^\alpha$:

$$\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha. \qquad \text{(VI.6)}$$

Si la carga electrostática libre de la fase $\alpha$ es igual a cero, entonces $\psi^\alpha = 0$, luego $\varphi^\alpha = \chi^\alpha$.

La definición expuesta de la magnitud $\varphi^\alpha$ corresponde a la generalmente aceptada del potencial como trabajo de transporte de una carga única imaginaria desde el infinito en el vacío hasta un punto dado. Realmente, el término «imaginaria» supone que esta carga única reacciona sólo con campo eléctrico exterior y sin interacción con el medio.

Examinemos el trabajo realizado para introducir la partícula cargada $i$ desde el vacío hasta el interior de la esfera no cargada, que tampoco posee cargas separadas espacialmente sobre la superficie (fig. 33, *c*). Multiplicado por la constante de Avogadro, este trabajo da $\mu_i^\alpha$, o sea, el potencial químico de la partícula $i$ en la fase $\alpha$. Si, por ejemplo, la fase $\alpha$ es una solución infinitamente diluida y la partícula $i$ es un ion, la magnitud $\mu_i^\alpha$ está condicionada a la energía de la interacción ion-dipolo y es igual a la energía química de solvatación. La energía química de interacción

---

* Por ejemplo, si la fase $\alpha$ es una bolita metálica con radio $r$ y la carga total $q$, el potencial externo, conforme a la fórmula (II.10), será igual a $\psi^\alpha = q/4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r$.

de la partícula cargada con la fase en principio también está condicionada a fuerzas eléctricas por su naturaleza pero más complejas que la interacción de Coulomb de la carga con el campo dado.

A la determinación experimental le es accesible sólo el trabajo de transporte de una partícula real (electrón, ion, etc.). Por eso en cualquier experimento se mide bien el potencial electroquímico, bien la diferencia de potenciales electroquímicos correspondientes a las fases $\alpha$ y $\beta$:

$$\bar{\mu}_i^{\beta} - \bar{\mu}_i^{\alpha} = [\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}] + (\varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha})\, z_i F. \qquad \text{(VI.7)}$$

De la correlación (VI.7) se extrae la deducción importante en principio, de que la diferencia de potencial eléctrica se puede medir sólo entre puntos que están situados en fases de igual composición química. De hecho, en condiciones $\mu_i^{\beta} = \mu_i^{\alpha}$ y $\varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha} = (\bar{\mu}_i^{\beta} - \bar{\mu}_i^{\alpha})/z_i F$. Así, por ejemplo, se mide la diferencia de potencial entre dos trozos distintos de un mismo metal o entre diferentes puntos en el vacío. Pero si los puntos se hallan situados en fases de composición química distinta, será imposible medir la diferencia de potencial eléctrica entre ellos. No se puede medir, por ejemplo, la diferencia de potenciales internos en la superficie de separación interfacial

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha}, \qquad \text{(VI.8)}$$

o sea, la magnitud del llamado *potencial galvánico.*

Supongamos que en la superficie de separación electrodo—solución como resultado del transcurso de los procesos con participación de partículas cargadas y sin carga se establece el equilibrio

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots + \rightleftharpoons \nu_L L + \nu_M M + \ldots \qquad \text{(A)}$$

donde A, B, L, M son los diferentes componentes de la reacción (incluso los electrones); $\nu_A$, $\nu_B$, $\nu_L$, $\nu_M$ son los coeficientes estequiométricos correspondientes. La variación de la energía electroquímica libre de Gibbs en el sistema a examinar se puede expresar en forma

$$d\bar{G} = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \bar{\mu}_i\, dN_i =$$
$$= -S\,dT + V\,dp + \sum_i (\nu_i \bar{\mu}_i)\, d\xi, \qquad \text{(VI.9)}$$

donde $\xi = N_i/\nu_i$ es la variable química, o sea, la masa de la sustancia reaccionante expresada en equivalentes gramo. Análogamente a la condición del equilibrio químico $(\partial G/\partial \xi)_{p,\,T} = 0$ obtenemos la condición del equilibrio en la superficie de separación electrodo—solución:

$$\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial \xi}\right)_{p,\,T} = \sum_i (\nu_i \overline{\mu}_i) = 0. \qquad \text{(VI.10)}$$

En la ecuación (VI.10) los coeficientes estequiométricos que corresponden a los productos de la reacción (A), deben tener signo positivo, mientras los correspondientes a las sustancias reaccionantes, negativo. En los potenciales electroquímicos de las partículas cargadas hay que indicar, mediante un índice superior, la fase a la cual pertenece el componente. En partículas no cargadas, como se deduce de la ecuación (VI.4) el potencial electroquímico es igual al químico y la indicación de la fase no es obligatoria.

Examinemos dos de los más sencillos casos de establecimiento del equilibrio electroquímico en la superficie de separación interfacial.

1. La superficie de separación entre dos metales distintos. Al establecerse el equilibrio en esta superficie se produce la igualación de los potenciales electroquímicos de los electrones en los metales $M_1$ y $M_2$:

$$\bar{e}\,(M_1) \rightleftarrows \bar{e}\,(M_2) \qquad \text{(B)}$$

La condición de equilibrio tiene la forma

$$\overline{\mu}_e^{M_1} = \overline{\mu}_e^{M_2}$$

o $\mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2}$, de donde para el potencial galvánico en la superficie de separación metal—metal obtendremos la expresión

$$\Delta_{M_1}^{M_2}\varphi = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = (\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1})/F. \qquad \text{(VI.11)}$$

De este modo, en condiciones de equilibrio el trabajo de transporte del electrón de un metal a otro es igual a cero, pero el trabajo de transporte de la unidad de la carga imaginaria, o sea, $\Delta_{M_1}^{M_2}\,\varphi$, difiere de cero, ya que los potenciales químicos del electrón en metales distintos no son iguales.

2. La superficie de separación entre un metal M y una solución que contiene iones del mismo metal. Al establecerse el equilibrio se produce la igualación de los potenciales

electroquímicos de los iones $M^{z+}$ en la solución y en la red cristalina del metal

$$M^{z+}(\text{metal}) \rightleftharpoons M^{z+}(\text{solución}) \qquad (C)$$

Durante el equilibrio $\bar{\mu}^{M}_{M^{z+}} = \bar{\mu}^{s}_{M^{z+}}$ o

$$\mu^{M}_{M^{z+}} + z_+F\varphi^{M} = \mu^{s}_{M^{z+}} + z_+F\varphi^{s},$$

así que el potencial galvánico en la superficie de separación metal-solución de la sal correspondiente tendrá la forma

$$\Delta^{m}_{s}\varphi = \varphi^{m} - \varphi^{s} = (\mu^{s}_{M^{z+}} - \mu^{m}_{M^{z+}})/z_+F. \qquad (VI.12)$$

Ya que $\mu^{s}_{M^{z+}} = \mu^{0(s)}_{M^{z+}} + RT \ln a_{M^{z+}}$, y $\mu^{m}_{M^{+z}} = \text{const}$, la ecuación (VI.12) se puede expresar en forma de

$$\Delta^{m}_{s}\varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+F} \ln a_{M^{z+}}. \qquad (VI.13)$$

V. Nernst fue el primero en obtener una ecuación de tipo análogo, en la cual, sin embargo, en lugar de la actividad entraba la concentración de iones de metal en la solución. La ecuación (VI.13) es un caso particular de la de Nernst para potencial galvánico aislado. De este modo en condiciones del equilibrio electroquímico en la superficie de separación electrodo—solución del tipo (C) el trabajo de transporte del ion $M^{z+}$ desde el metal hasta la solución o viceversa es igual a cero. La magnitud del potencial galvánico $\Delta^{m}_{s}\varphi$ depende de la concentración de los iones $M^{z+}$ que determinan el potencial y también puede llegar a cero. Sin embargo, la imposibilidad de medir el potencial galvánico no permite establecer a qué concentración de iones $M^{z+}$ precisamente $\Delta^{m}_{s}\varphi = 0$.

En realidad en la superficie de separación electrodo—solución existe no sólo equilibrio iónico, sino también equilibrio electrónico. Así, al contactar el metal con el disolvente se establece el equilibrio:

$$M^{+}(m) + \bar{e}(m) \rightleftharpoons M^{+}(s) + e(s)$$

donde $M^{+}$ (m) y $\bar{e}$ (m) son iones del metal y electrones en la fase metálica; $M^{+}$ (s) y $\bar{e}$ (s) son los iones solvatados del metal y electrones en el disolvente. De la condición del equilibrio se deduce que:

$$\bar{\mu}^{m}_{M^{+}} + \bar{\mu}^{m}_{e} = \bar{\mu}^{s}_{M^{+}} + \bar{\mu}^{s}_{e} \text{ o } \bar{\mu}^{m}_{M^{+}} = \bar{\mu}^{s}_{M^{+}} \text{ y } \bar{\mu}^{m}_{e} = \bar{\mu}^{s}_{e},$$

de donde obtenemos la ecuación de Nernst en forma de

$$\Delta_s^m \varphi = (\mu^s_{M^+} - \mu^m_{M^+})/F = (\mu^m_e - \mu^s_e)/F$$

El concepto del equilibrio electrónico (V. M. Novakovski, A. N. Frumkin, B. B. Damaskín) es en cierto sentido más general que el concepto del equilibrio iónico y permite realizar una serie de deducciones interesantes al interpretar los circuitos electroquímicos. Realmente, al estudiar el equilibrio electródico en un sistema electrodo inerte—formas [reducida (Red) + oxidada (Ox)] de la sustancia puede obtenerse fácilmente la ecuación para la diferencia de potencial en los extremos del circuito suponiendo que el paso Ox $\rightleftharpoons$ Red en la solución se realiza con participación de electrones solvatados y que se establece equilibrio entre electrones solvatados y electrones de la fase metálica. Aunque la concentración de electrones solvatados en la solución sea infinitesimal, durante el enfoque termodinámico esto carece de importancia.

El cálculo del equilibrio electrónico permite solucionar el problema del límite para la magnitud $\Delta_s^m \varphi$ si $a_{M^{z+}} \to 0$. Conforme a la ecuación (VI.13) en este caso $\Delta_s^m \varphi \to -\infty$. Sin embargo, si disminuye $a_{M^{z+}}$ el producto $[M^+ (s)]\,[\bar{e}\,(s)]$, que puede considerarse análogo al producto de solubilidad para la sal difícilmente soluble, debe permanecer constante. Por eso la disminución de $[M^+ (s)]$ va acompañada de aumento de concentración de electrones solvatados y al fin y al cabo en un disolvente estable debe realizarse el electrodo electrónico reversible. Se logra, de hecho, preparar tal electrodo, por ejemplo, en hexametilfosforotriamida.

## 2. Equilibrio en circuito electroquímico

Un circuito electroquímico correctamente desconectado, en cuyos extremos se puede medir la diferencia de potencial eléctrica, siempre debe poseer en sus extremos metales iguales por su composición química (fig. 34, *a*). Habitualmente esto se consigue con una simple conexión de los alambres de cobre a los metales $M_1$ y $M_2$ (fig. 34, *b*). La equivalencia total de los circuitos electroquímicos (fig. 34, *a* y *b*) se demuestra fácilmente si se examina como intermedio un tercer circuito (fig. 34, *c*). Conforme a la ley de Volta, la conexión del tercer conductor metálico entre los otros dos

conductores metálicos no varía la diferencia de potencial en los extremos del circuito*. Por eso, los circuitos de la fig. 34, *b* son equivalentes. Pero el circuito en la fig. 34, *c* es simultáneamente equivalente al circuito en la fig. 34, *a*, ya que se diferencia del último en dos potenciales galvánicos $\Delta_{M_1}^{Cu}\varphi$ que se compensan exactamente. Por consiguiente, también son equivalentes los circuitos de las fig. 34, *a* y *b*, **como se quería demostrar.**

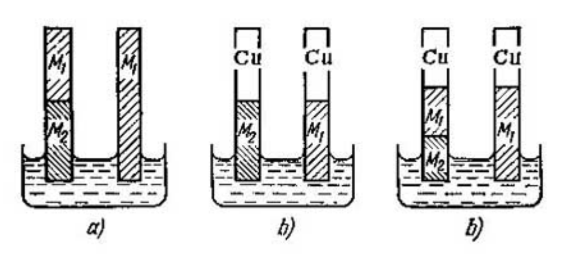



Fig. 34. Circuitos electroquímicos equivalentes correctamente desconectados

El circuito electroquímico está en equilibrio en condición de que se observa el equilibrio electroquímico en cada superficie interfacial, y la diferencia de potencial en los extremos del circuito *E* se compensa por la diferencia de potencial de la fuente de corriente exterior. Un circuito electroquímico desconectado no está en equilibrio aunque existe equilibrio en sus tres superficies de separación. Esta aparente contradicción se provoca por la presencia del equilibrio electrónico de los metales con la solución y por la aparición del gradiente de concentración de electrones en la solución entre dos electrodos. Al conectar la diferencia de potencial externa se compensa el gradiente.

---

* La ley de Volta se demuestra fácilmente examinando los equilibrios electrónicos en la superficie de separación entre dos metales y aplicando la fórmula (VI.11). Así, por ejemplo, en la fig. 34, *b*

$$\Delta_{M_2}^{Cu}\varphi = \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2}}{F}, \text{ y en la fig. 34, } c$$

$$\Delta_{M_2}^{M_1}\varphi + \Delta_{M_1}^{Cu}\varphi = \frac{\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2}}{F} + \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_1}}{F} = \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2}}{F}.$$

Como ejemplo tomemos el circuito electroquímico, expuesto en la fig. 35. En él hace de electrólito una solución acuosa del ácido clorhídrico. Uno de los electrodos es una lámina de platino, que por precipitación eléctrica se cubre de platino esponjoso finamente disperso (el llamado electrodo de platino platinado). Hacia la superficie de este electrodo se suministra, bajo presión atmosférica, hidrógeno gaseoso que se adsorbe en el platino formando $H_{ads}$. El segundo electrodo se hace de plata metálica y su superficie está cubierta de una capa de sal poco soluble AgCl. Para que

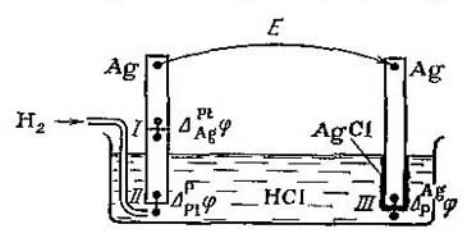



Fig. 35. Saltos del potencial en un circuito electroquímico correctamente conectado

el circuito termine en los metales de igual composición química, al electrodo de platino se le conecta un alambre de plata. El esquema de tal circuito es

$$\text{Ag} \mid \text{Pt},\ H_2 \mid \text{HCl} \mid \text{AgCl},\ \text{Ag}$$

donde las rayitas verticales indican las superficies de separación interfaciales entre los dos metales o entre metal y solución. La diferencia de potencial en los extremos de este circuito consta de tres potenciales galvánicos:

$$E = \Delta_{Ag}^{Pt}\varphi + \Delta_{Pt}^{s}\varphi + \Delta_{s}^{Ag}\varphi. \qquad \text{(VI.14)}$$

Las expresiones de estos potenciales galvánicos se pueden hallar estudiando los equilibrios en cada superficie de separación interfacial. En la superficie de separación I, donde entran en contacto la plata y el platino, se establece el equilibrio

$$e\,(\text{Ag}) \rightleftarrows \bar{e}\,(\text{Pt})$$

cuya condición es $\bar{\mu}_e^{Ag} = \bar{\mu}_e^{Pt}$, o sea,

$$\mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag} = \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt}.$$

Por consiguiente,

$$\Delta_{Ag}^{Pt}\varphi = \varphi^{Pt} - \varphi^{Ag} = \frac{\mu_e^{Pt} - \mu_e^{Ag}}{F}. \qquad (VI.15)$$

En la superficie de separación II se establece el equilibrio

$$\frac{1}{2} H_2 \rightleftarrows H_{ads} \rightleftarrows Pt(\bar{e}) + H^+,$$

cuya condición puede expresarse como

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \bar{\mu}_e^{Pt} + \bar{\mu}^s_{H^+} \text{ ó } \frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt} + \mu^s_{H^+} + F\varphi^s.$$

Por consiguiente,

$$\Delta_{Pt}^{s}\varphi = \varphi^{s} - \varphi^{Pt} = \frac{1}{F}\left(\frac{1}{2}\mu_{H_2} - \mu^s_{H^+} - \mu_e^{Pt}\right). \qquad (VI.16)$$

Para terminar, en la superficie de separación III existe el equilibrio

$$AgCl + \bar{e}(Ag) \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

en condición de que $\mu_{AgCl} + \bar{\mu}_e^{Ag} = \mu_{Ag} + \bar{\mu}^s_{Cl^-}$, o sea, $\mu_{AgCl} + \mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag} = \mu_{Ag} + \mu^s_{Cl^-} - F\varphi^s$. Y por lo tanto,

$$\Delta_s^{Ag}\varphi = \varphi^{Ag} - \varphi^s = \frac{1}{F}(\mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu^s_{Cl^-}). \qquad (VI.17)$$

Sustituyendo las ecuaciones (VI.15) — (VI.17) en la ecuación (VI.14) obtendremos

$$E = \frac{1}{F}\left[\frac{1}{2}\mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - (\mu^s_{H^+} + \mu^s_{Cl^-}\right) =$$
$$= \frac{1}{F}\left(\frac{1}{2}\mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{HCl}\right). \qquad (VI.18)$$

Ya que la variación de la energía libre de Gibbs para reacción química

$$AgCl + \frac{1}{2} H_2 \rightleftarrows Ag + HCl \qquad (D)$$

es igual a $\Delta G = \mu_{Ag} + \mu_{HCl} - \mu_{AgCl} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}$, entonces la ecuación (VI.18) se podrá presentar en forma $E = -\Delta G/F$.

Este resultado se puede extender a cualquier reacción química que se realiza en un circuito electroquímico al

pasar a su través no uno, sino $n$ electrones:

$$E = -\Delta G/nF. \qquad \text{(VI.19)}$$

De este modo la diferencia de potencial en los extremos del circuito químico en equilibrio está relacionada unívocamente con la variación de la energía libre de Gibbs en el transcurso de la reacción química correspondiente. La magnitud $E$, o sea, la diferencia de potencial en los extremos del circuito electroquímico en equilibrio, se denomina su *fuerza electromotriz* (f.e.m.). Pero si no se establece el equilibrio en algunas superficies de separación interfaciales (aunque sea en una sola), la diferencia de potencial en los extremos del circuito no será igual a la f.e.m. y resulta inaplicable la ecuación (VI.19). La magnitud $nFE$ caracteriza el trabajo eléctrico máximo que se puede obtener por el circuito electroquímico. La ecuación (VI.19) sirve de base para calcular las magnitudes $\Delta G$ de diferentes reacciones químicas. Frecuentemente el método electroquímico para determinar el potencial isobárico ofrece ventajas considerables comparado con el método termoquímico.

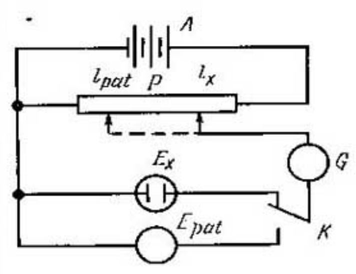



Fig. 36. Esquema para medir el potencial mediante el método de compensación:

$A$, acumulador; $P$, potenciómetro; $G$, galvanómetro; $K$, conmutador; $E_{pat}$, elemento galvánico patrón (pila de Weston); $E_x$, elemento con diferencia de potencial desconocida

Para medir la f.e.m. no se debe utilizar un voltímetro corriente de baja resistencia ya que su conexión perturba el equilibrio a causa del paso de corriente eléctrica considerable. Por eso para medir la f.e.m. se emplea el método de compensación, en el cual la diferencia de potencial en los extremos del circuito se compensa por la diferencia de potencial verificada mediante un patrón, suministrada por una fuente de corriente externa.

La fig. 36 expone el esquema de medición de diferencia de potencial por el método de compensación. Primero, con la llave K se conecta al esquema de compensación un patrón con diferencia de potencial $E_{pat}$ exactamente conocida. Desplazando la posición del contacto en hilo cursor R,

se logra la compensación de $E_{pat}$ por la diferencia de potencial del divisor de tensión: la aguja del galvanómetro sensible G no debe desviarse de la posición cero. Después de anotar la posición del contacto $l_{pat}$ en el hilo cursor, con la llave K se conecta el circuito de medición de diferencia de potencial a investigar $E_x$ y desplazando el contacto en el hilo cursor $R$ se alcanza de nuevo la compensación. Si la posición de contacto en el hilo cursor durante la compensación de $E_x$ es $l_x$, entonces $E_x = E_{pat} l_x / l_{pat}$. Otro método para determinar la f.e.m. se basa en el empleo de los voltímetros catódicos con resistencia interna muy alta ($R \geqslant 10^{12} \Omega$). Al conectarlo al circuito electroquímico la corriente eléctrica que surge resulta muy pequeña para producir una desviación considerable del equilibrio.

Se determina el signo de la f.e.m. por la posición del potencial del electrodo derecho respecto al izquierdo. Así, por ejemplo, en el circuito examinado (véase la fig. 35) a la derecha está situado el electrodo de plata cuyo potencial es más positivo que el potencial del alambre de plata unido al electrodo de platino, por eso $E > 0$. Al valor positivo de la f.e.m. corresponde la reacción química que transcurre espontáneamente

$$AgCl + \frac{1}{2} H_2 \rightarrow Ag + HCl$$

en la cual $\Delta G < 0$. Considerando esta reacción como un proceso de reducción del cloruro de plata por hidrógeno gaseoso, se llega a la conclusión de que $E > 0$, cuando la forma oxidada de la sustancia inicial (o sea, AgCl) se halla al lado del electrodo derecho y la reducida ($H_2$), al lado del izquierdo. Si en el mismo circuito electroquímico se colocara un electrodo de plata a la derecha, la f.e.m. resultaría negativa. Pero la magnitud $\Delta G$ en tales condiciones correspondería a la reacción

$$Ag + HCl \rightarrow AgCl + 1/2 H_2$$

que no transcurre espontáneamente, o sea, posee $\Delta G > 0$.

Veamos cómo depende la f.e.m. de las actividades de diversos componentes en el sistema expuesto en la fig. 35. Componen este sistema el hidrógeno gaseoso, los iones hidrógeno, los iones cloro, la plata metálica y AgCl. Los potenciales químicos de las sustancias sólidas (Ag y AgCl) no varían y responden a sus valores tipo: $\mu_{Ag} = \mu^0_{Ag} = \text{const}$ y $\mu_{AgCl} = \mu^0_{AgCl} = \text{const}$. En la condición de

que el hidrógeno se suministra al electrodo de platino bajo una presión de 1 atm ($1{,}01 \cdot 10^5$ Pa), $\mu_{H_2} = \mu^0_{H_2} =$ const. Por otra parte, para los iones hidrógeno y cloro

$$\mu_{H^+} = \mu^0_{H^+} + RT \ln a_{H^+} \quad \text{y} \quad \mu_{Cl^-} = \mu^0_{Cl^-} + RT \ln a_{Cl^-}.$$

Por consiguiente, la ecuación (VI.18) para la f.e.m. del circuito se puede reescribir como

$$E = \frac{1}{F}\left[\left(\frac{1}{2}\mu^0_{H_2} + \mu^0_{AgCl} - \mu^0_{Ag} - \mu^0_{H^+} - \mu^0_{Cl^-}\right) - RT \ln (a_{H^+} a_{Cl^-})\right] =$$
$$= -\frac{\Delta G^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} a_{Cl^-}) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} a_{Cl^-}), \qquad \text{(VI.20)}$$

donde $\Delta G^0$ es la variación estándar de la energía libre de Gibbs en reacción química (D); $E^0 = -\Delta G^0/F$ es la f.e.m. tipo en el circuito. La ecuación (VI.20) es la ecuación de Nernst para la f.e.m. del circuito electroquímico. Extendiendo la ecuación (VI.20) a cualquier reacción química, que se realice en un sistema electroquímico al pasar a través de éste $n$ electrones, obtenemos

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln (\Pi a_i^{\nu_i}) = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln a_i, \qquad \text{(VI.21)}$$

donde los números estequiométricos de las sustancias iniciales $\nu_i < 0$, y los números estequiométricos de los productos de reacción $\nu_i > 0$. Si el circuito está en equilibrio, el producto de actividades de los iones aislados en la ecuación (VI.21) siempre puede sustituirse por las actividades de formaciones neutras (sales, ácidos) o por las actividades medias. Así, por ejemplo, en el sistema estudiado la ecuación (VI.20) puede expresarse como

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}. \qquad \text{(VI.22)}$$

La ecuación de Gibbs—Helmholtz se puede aplicar a los circuitos electroquímicos

$$\Delta G = \Delta H + T d(\Delta G)/dT, \qquad \text{(VI.23)}$$

donde $\Delta H$ es la variación de la entalpía durante la reacción química. Supongamos que la reacción química es el resultado total de los procesos electródicos en el circuito electroquímico y corresponde al paso a través del circuito de n electrones. Dividiendo todos los términos de la ecuación (VI.23) por $nF$ y cambiando los signos, obtenemos, teniendo en cuenta

la fórmula (VI.19)

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T\frac{dE}{dT}. \qquad \text{(VI.24)}$$

Ya que $d(\Delta G)/dT = -\Delta S$, $dE/dT = \Delta S/nF$. De este modo, el coeficiente de temperatura de la f.e.m. caracteriza la variación de entropía $\Delta S$ durante el transcurso de la reacción química correspondiente, mientras la magnitud $nFT(dE/dT) = T\Delta S$ determina el efecto térmico al ser reversible la reacción química en el sistema electroquímico. Por otra parte, la magnitud $\Delta H$ caracteriza el efecto térmico de la reacción química si es irreversible en condiciones de volumen constante.

Examinemos sólo las reacciones químicas espontáneas, en las cuales $E > 0$, por lo que los circuitos electroquímicos de este tipo pueden denominarse elementos galvánicos. Si $dE/dT < 0$, la reacción química que transcurre en el elemento galvánico puede ser sólo exotérmica ($\Delta H < 0$). Por cuanto durante la reacción disminuye la entropía ($\Delta S < 0$), el trabajo del elemento galvánico debe ir acompañado de desprendimiento de calor. Por consiguiente, en condiciones de aislamiento térmico se calentará el sistema electroquímico. De modo que trabajando el elemento galvánico en condiciones de $dE/dT < 0$ se efectúa el trabajo eléctrico $nFE$ a costa de la disminución de la entalpía y se desprende una cantidad de calor $nFT|dF/dT|$. Si $dE/dT = 0$, también la reacción puede ser sólo exotérmica ($\Delta H < 0$). Ya que $\Delta S = 0$, el trabajo del elemento galvánico, realizado a costa de la disminución de la entalpía, no debe acompañarse de efectos térmicos. Si $dE/dT > 0$, la reacción química que transcurre en el elemento galvánico entrañará el aumento de la entropía $\Delta S > 0$. Por lo que al trabajar este elemento se absorbe el calor del medio ambiente. Pero el circuito electroquímico se enfriará si se halla aislado. En condición de que $dE/dT > 0$ la reacción química en el elemento puede ser tanto exotérmica como endotérmica. Si $\Delta H < 0$, el trabajo eléctrico se efectúa a costa de la disminución de la entalpía y debido al miembro entrópico $TdE/dT > 0$. Si $\Delta H = 0$, el trabajo eléctrico se realiza sólo a costa del aumento de la entropía en el sistema. En este caso es imposible utilizar el medio corriente de emplear la energía química de la reacción por el calor desprendido, ya que el efecto térmico es nulo. Por fin, si la reacción es endotérmica

($\Delta H > 0$), pero $TdE/dT > \Delta H/nF$, entonces conforme a la ecuación (VI.24) del elemento galvánico se puede obtener trabajo. En estas condiciones a costa del factor entrópico (o sea, debido al aumento de la entropía del sistema) no sólo se realiza trabajo eléctrico, sino que también aumenta la entalpía del sistema. Realmente pueden realizarse los circuitos electroquímicos que responden a estas condiciones extraordinarias. El siguiente circuito puede servir de ejemplo:

$$Ag, AgCl | HCl | Hg_2Cl_2, Hg | Ag$$

en el cual se efectúa la reacción

$$1/2Hg_2Cl_2 + Ag \rightarrow Hg + AgCl$$

La f.e.m. de este circuito a 25 °C es $E = 0{,}0465$ V, y $dE/dT = 3{,}39 \cdot 10^{-4}$ V/°C. Utilizando la ecuación (VI.24), obtenemos la variación de entalpía

$$\Delta H = \left(T\frac{dE}{dT} - E\right) nF = (298 \cdot 3{,}39 \cdot 10^{-4} - 0{,}0465) \cdot 9{,}65 \cdot 10^4 \approx$$

$$\approx 5{,}3 \cdot 10^3 \text{ J/mol} = 5{,}3 \text{ kJ/mol}.$$

El valor positivo de $\Delta H$ muestra el carácter endotérmico de la reacción expuesta. Los circuitos de concentración que trabajan a costa del aumento de la entropía del sistema se supeditan a análogas regularidades.

Se pueden utilizar las ecuaciones (VI.19) y (VI.24) para hallar las funciones termodinámicas características de las reacciones químicas que se efectúan en el elemento galvánico. Así, la magnitud f.e.m. da la variación de la energía libre de Gibbs y su valor tipo $E^0$ está relacionado con la constante de equilibrio $K_e$ de la reacción química:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_e. \qquad \text{(VI.25)}$$

La magnitud $K_e$ caracteriza el transcurso total de la reacción química. Por el coeficiente de temperatura de la f.e.m. se puede calcular después la variación de entropía durante la reacción química

$$\Delta S = nF\frac{dE}{dT}, \qquad \text{(VI.26)}$$

y por el conjunto de los datos de $E$ y $dE/dT$ se puede determinar mediante la ecuación (VI.24) la variación de ental-

pía $\Delta H$. El método electroquímico se emplea ámpliamente para investigar las propiedades termodinámicas de diferentes procesos químicos a base de los cuales se pueden confeccionar circuitos electroquímicos en equilibrio. Ventajas del método de la f.e.m. son su relativa sencillez y la posibilidad de estudiar los procesos a alta temperatura, cuando hay dificultades para emplear otros métodos.

Los circuitos electroquímicos están en equilibrio riguroso, sólo si no contienen superficies de separación entre dos soluciones diferentes. En esta superficie de separación tienen lugar los procesos de difusión en desequilibrio y surge el potencial de difusión (véase el cap. IV). A pesar de ello en muchas reacciones químicas no se logra evitar tales superficies de separación. Así, por ejemplo, al realizarse el mecanismo electroquímico de la reacción

$$Fe^{2+} + Ce(IV) \rightarrow Fe^{3+} + Ce(III)$$

es inevitable la superficie de separación entre las soluciones que contienen $Fe^{2+}$ y Ce(IV) (véase la fig. 1). El circuito electroquímico que contiene la superficie de separación entre dos soluciones se denomina *circuito con transporte.* El esquema del mismo se describe del modo siguiente:

$$M_1 | s - s(I) \vdots s - s(II) | M_2 | M_1$$

donde la raya de trazos vertical indica la existencia del potencial de difusión entre dos soluciones. El potencial de difusión es potencial galvánico entre los puntos situados en fases de distinta composición química, y por lo tanto no se puede medirlo con exactitud. Si se igualan la variación de la energía libre de Gibbs, condicionada al transporte de los iones a través de la superficie de separación entre dos soluciones, y el trabajo eléctrico, entonces se puede obtener la fórmula general del potencial de difusión:

$$\Delta\varphi_{dif} = -\frac{RT}{F}\int_{I}^{II}\sum\frac{t_i}{z_i}\,d\ln a_i, \qquad \text{(VI.27)}$$

donde $a_i$ es la actividad del ion aislado i-ésimo; $t_i$, el número de transporte de este ion; $z_i$, la carga del ion tomando en cuenta su signo. Como las actividades de los iones no se conocen, tampoco es posible el cálculo exacto de $\Delta\varphi_{dif}$ por la fórmula (VI.27). Sin embargo, si en las soluciones diluidas en la primera aproximación se sustituyen las

actividades de los iones aislados por sus concentraciones, proponiéndose una distribución determinada de las concentraciones en la región entre dos soluciones, se puede calcular la magnitud $\Delta\varphi_{dif}$ con un error que será tanto menor, cuanto más diluidas sean las soluciones que están en contacto entre sí. Así, por ejemplo, para $\Delta\varphi_{dif}$ en la superficie de separación entre dos electrólitos binarios de diferente concentración es justa la fórmula (VI.22). M. Planck resolvió por primera vez la ecuación (VI.27) suponiendo que las movilidades de los iones no dependen de la concentración y que en la superficie de separación entre dos soluciones hay una capa de transición muy fina fuera de cuyos límites la composición de las soluciones es constante. Para calcular $\Delta\varphi_{dif}$ se suele utilizar la fórmula de Henderson

$$\Delta\varphi_{dif} = -\frac{RT}{F}\frac{\sum(\lambda_i^0/z_i)(c_i''-c_i')}{\sum\lambda_i^0(c_i''-c_i')}\ln\frac{\sum\lambda_i^0 c_i'}{\sum\lambda_i^0 c_i''}, \qquad \text{(VI.28)}$$

donde $\lambda_i^0$ es la movilidad límite del ion i-ésimo; la concentración $c_i'$ pertenece a la solución I, y la concentración $c_i''$, a la solución II. La fórmula (VI.28) se obtiene de la ecuación general (VI.27) al sustituir las actividades por las concentraciones suponiendo que en una capa de transición relativamente ancha la composición varía linealmente desde la solución I hacia la solución II.

La diferencia de potencial en los extremos del circuito electroquímico con transporte contiene $\Delta\varphi_{dif}$ y, por consiguiente, se diferencia de la f.e.m. que se utiliza para calcular $\Delta G$ de la reacción química. La introducción de las correcciones para el potencial de difusión en la fórmula (VI.28) naturalmente, conduce a errores en $\Delta G$. Además hay que tener en cuenta que un error en $\Delta\varphi_{dif}$ igual a 1 mV es equivalente a un error en $\Delta G$ igual a 0,1 kJ/mol. Existe un método para disminuir bruscamente el potencial de difusión que consiste en conectar entre las dos soluciones un puente salino, es decir, una solución concentrada de sal, en la cual $\lambda_+^0 \approx \lambda_-^0$. Poseen tales propiedades, por ejemplo, las soluciones acuosas de KCl y $NH_4NO_3$. Al conectar el puente salino una superficie de separación entre las soluciones I y II se sustituye por dos, por ejemplo, I—KCl y KCl—II. Pero en cada nueva superficie de separación conforme a la fórmula (VI.28), $\Delta\varphi_{dif}$ es menor que en la

inicial, y además, los potenciales de difusión en las nuevas superficies de separación habitualmente son de signo contrario de modo que su aporte común en la diferencia de potencial que se mide decae bruscamente. Así, pues, la variación de la diferencia de potencial $\Delta E$ que se mide al conectar el puente salino, en la primera aproximación puede servir de medida del potencial de difusión primario*. Si la magnitud $\Delta E$ coordina bien con el valor de $\Delta\varphi_{dif}$ calculado mediante la fórmula (VI.28), el potencial de difusión se puede eliminar y con los valores corregidos de $E$ realizar los cálculos termodinámicos aproximados. Así, por ejemplo, en la superficie de separación entre las soluciones HCl y NaCl 0,1 N $\Delta E = 33{,}1$ mV, y la fórmula (VI.28) da $\Delta\varphi_{dif} = 33{,}4$ mV. El circuito electroquímico con transporte y con potencial de difusión eliminado se describe esquemáticamente de modo que sigue:

$$M_1 | s - s\,(I) \,\vdots\vdots\, s - s\,(II) | M_2 | M_1,$$

donde la doble raya vertical de trazos indica la eliminación del potencial de difusión entre las soluciones I y II.

En circuitos electroquímicos con transporte la ecuación de Nernst (VI.21) no se suele reducir a una forma que contenga actividades medias de los iones como en la ecuación (VI.22)**. Por eso cuando se emplea la ecuación de Nernst, para tales sistemas las actividades de iones aislados se sustituyen por las actividades medias o simplemente por concentraciones de iones. El error a que ello conduce aumenta al elevarse la concentración de la solución.

## 3. Semirreacciones de oxidación—reducción y noción del potencial de electrodo

Una reacción química acompañada de transición de electrones entre las moléculas de las dos sustancias que participan en la reacción se puede expresar de la forma general

---

*) En realidad $\Delta E$ es igual a la suma algebraica de tres potenciales de difusión $\Delta_I^I\varphi - (\Delta_I^{KCl}\,\varphi + \Delta_{KCl}^{II}\,\varphi)$, pero se supone, que $\Delta_I^{KCl}\,\varphi + \Delta_{KCl}^{II}\,\varphi \approx 0$.

**) Constituyen una excepción los circuitos que tienen una superficie de separación entre dos soluciones del mismo electrólito binario, pero de diferente concentración, siempre que la diferencia de concentración de esas dos soluciones no sea muy considerable.

siguiente:

$$\nu_1 Ox_1 + \nu_2 Red_2 \rightleftarrows \nu_1 Red_1 + \nu_2 Ox_2 \qquad (E)$$

donde Ox es la forma oxidada; Red, la forma reducida. Si se logra realizar la reacción (E) en el sistema electroquímico, ésta se divide en dos procesos de electrodo, o en dos semirreacciones de oxidación-reducción:

$$Ox_1 + n_1\bar{e} \rightleftarrows Red_1 \qquad (F)$$

$$Ox_2 + n_2\bar{e} \rightleftarrows Red_2 \qquad (G)$$

Y los coeficientes estequiométricos $\nu_1$ y $\nu_2$ en la reacción (E) corresponden a la condición

$$n_1\nu_1 = n_2\nu_2 = n, \qquad (VI.29)$$

donde $n$ es el número de electrones que deben pasar a través del circuito electroquímico para que en él transcurra sólo una vez la reacción sumaria (E). Prácticamente, la magnitud $n$ se determina como el múltiplo común mínimo de los números $n_1$ y $n_2$. Multiplicando la ecuación del proceso (*F*) por $\nu_1$ y la ecuación del proceso (*G*) por $\nu_2$ y realizando la resta obtenemos la reacción (E).

Combinando un número relativamente pequeño de procesos electródicos se puede obtener cantidad de reacciones químicas diversas*. Por eso conviene tener las características energéticas de esos procesos para, combinándolas, hallar las características termodinámicas de diferentes reacciones químicas. Así surge el problema de los potenciales de electrodo, o sea, de las magnitudes que caractericen los procesos (F) y (G) en el mismo grado que la f.e.m. del circuito electroquímico caracteriza la reacción sumaria (E). Además, se supone que la diferencia de estos potenciales de electrodo debe producir la f.e.m. de la reacción química sumaria.

W. Nernst suponía que en la superficie de separación entre dos metales no surge la diferencia de potencial (o sea, $\Delta_{M_1}^{M_2}\varphi = 0$), y por eso la f.e.m. del circuito se compone de dos saltos de potencial en las superficies de separación:

$$M_1 | \text{solución I y solución II} | M_2$$

Partiendo de estas nociones W. Ostwald ha propuesto considerar los saltos de potencial en las superficies de separación

*) La combinación de $N$ procesos electródicos produce $N(N-1)/2$ reacciones químicas.

metal—solución (o sea, de hecho los potenciales galvánicos $\Delta_s^M\varphi$) como potenciales de electrodo absolutos. Lo erroneo de esta solución del problema del potencial de electrodo residía en que en realidad un circuito electroquímico constituido por dos metales distintos contiene tres potenciales galvánicos y no dos, ya que $\Delta_{M_1}^{M_2}\varphi \neq 0$. Por consiguiente, la f.e.m. de tales circuitos no se puede obtener de la diferencia de dos galvánicos potenciales $\Delta_s^M\varphi$. Incluso para un número limitado de circuitos del tipo

$$Pt|Fe^{3+}/Fe^{2+}||Ce(IV)/(Ce(III)|Pt,$$

en los cuales los electrodos tienen la misma composición, la teoría de potenciales de electrodo absolutos resultó prácticamente inadmisible por la imposibilidad de la medición experimental de un potencial galvánico aislado.

Actualmente se denomina *potencial de electrodo* la f.e.m. del circuito electroquímico constituido por un electrodo de hidrógeno tipo (e.h.t) y otro electrodo de semirreacción de oxidación-reducción. En el primero (e.h.t) se baña el electrodo de platino platinado en la solución de un ácido de actividad igual a la unidad (de hecho se utilizan soluciones con $a_{\pm} = 1$, aunque teóricamente se deberían utilizar soluciones con $a_{H^+} = 1$) con una corriente de hidrógeno, cuya presión es igual a 1 atm ($1{,}01 \cdot 10^5$ Pa). Se supone que está eliminado el potencial de difusión en la superficie de separación entre las dos soluciones, y en la superficie de separación del segundo electrodo con la solución se efectúa la semirreacción de oxidación-reducción que se investiga. Al describir el potencial de electrodo el electrodo de hidrógeno tipo siempre se sitúa en la parte izquierda:

$$Pt,\ H_2|HCl||s(I)|M_1|Pt \qquad (H)$$

$$Pt,\ H_2|HCl||s(II)|M_2|Pt \qquad (I)$$

Supongamos, que en la superficie de separación solución (I)/$M_1$ y solución (II)/$M_2$ en los circuitos (H) e (I) se efectúan los procesos electródicos (F) y (G), respectivamente. Los potenciales de electrodo $E_1$ y $E_2$, o sea que la f.e.m. de los circuitos (H) e (I), no corresponden exactamente a esos procesos, sino a reacciones químicas completas

$$Ox_1 + \frac{n_1}{2} H_2 \rightleftarrows Red_1 + n_1H^+ \qquad (J)$$

$$Ox_2 + \frac{n_2}{2} H_2 \rightleftarrows Red_2 + n_2H^+ \qquad (K)$$

pero si se multiplica la ecuación de la reacción (J) por $\nu_1$ y la (K) por $\nu_2$ y se resta la segunda línea de la primera, teniendo en cuenta la correlación (VI.29), obtenemos entonces la reacción química (E). Es decir que la combinación de diferentes reacciones del tipo (J) y (K), lo mismo que la combinación de diferentes procesos electródicos del tipo (F) y (G) permiten obtener las más variadas reacciones químicas. Por eso al expresar las reacciones que corresponden a los potenciales de electrodo, para abreviar se acostumbra escribir Ox/Red. Por ejemplo, en lugar de la reacción

$$Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons Cu + 2H^+$$

que corresponde a la f.e.m. del circuito

$$Pt,\ H_2|HCl\|CuCl_2|Cu|Pt$$

o sea, al potencial de electrodo del cobre, generalmente se escribe

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu$$

o simplemente $Cu^{2+}/Cu$.

Veamos ahora qué da la diferencia de los potenciales de electrodo $E_1 - E_2$. El signo del potencial de electrodo se determina por la dirección de las reacciones (J) y (K), si éstas transcurren espontáneamente. Así, si se produce la reducción espontánea de la sustancia Ox por hidrógeno gaseoso, $E > 0$; si, por el contrario, tiene lugar la reacción espontánea inversa Red + $H^+$ con desprendimiento de $H_2$, entonces $E < 0$. De modo que si $E > 0$, en el electrodo izquierdo se forman electrones, y en el derecho se consumen. En el circuito exterior si $E > 0$ los electrones se desplazan de izquierda a derecha y dentro del circuito el desplazamiento de cationes también deberá ser de izquierda a derecha, en tanto que el de los aniones será al contrario, de derecha a izquierda. Cada magnitud del potencial de electrodo [véase los circuitos (H) e (I)] se compone de tres potenciales galvánicos:

$$E_1 = \Delta_{Pt}^{HCl}\varphi + \Delta_{s(I)}^{M_1}\varphi + \Delta_{M_1}^{Pt}\varphi \qquad (VI.30a)$$

$$y\ \ E_2 = \Delta_{Pt}^{HCl}\varphi + \Delta_{s(I)}^{M_2}\varphi + \Delta_{M_2}^{Pt}\varphi. \qquad (VI.30b)$$

Ya que conforme a la ecuación (VI.11)

$$\Delta_{M_1}^{Pt}\varphi = \mu_e^{Pt}/F - \mu_e^{M_1}/F \ \text{ y } \ \Delta_{M_2}^{Pt}\varphi = \mu_e^{Pt}/F - \mu_e^{M_2}/F,$$

restando (VI.30, b) de (VI.30, a) obtendremos

$$E_1 - E_2 = \Delta_{s(I)}^{M_1}\varphi - \Delta_{s(II)}^{M_2}\varphi + (\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1})/F =$$
$$= \Delta_{M_2}^{s(II)}\varphi + \Delta_{s(I)}^{M_1}\varphi + \Delta_{M_1}^{M_2}\varphi. \qquad \text{(VI.31)}$$

De modo que la diferencia de los potenciales de electrodo, es igual a la f.e.m. del circuito

$$M_2|s\,(II)||s\,(I)\,M_1M_2, \qquad \text{(L)}$$

en la cual transcurre la reacción química sumaria (E). Si resulta que $E = (E_1 - E_2) > 0$, la reacción (E) transcurre espontáneamente de izquierda a derecha, y si $E < 0$, de derecha a izquierda. Cuantitativamente la magnitud $E = E_1 - E_2$ caracteriza la variación de la energía libre de Gibbs para la reacción (E).

Un sistema de potenciales de electrodo relativos, construido empleando cualquier electrodo de referencia elegido arbitrariamente (prácticamente e.h.t) permite resolver el problema del potencial de electrodo. Se puede mostrar el carácter relativo de los potenciales de electrodo aceptados, si se agrega a los valores de todos los potenciales de electrodo cualquier número constante $A$, de modo que en lugar de $E_1$ se obtenga $E_1 + A$, en lugar de $E_2$, $E_2 + A$, etc. En este caso toda la escala de potenciales de electrodo se desplazará, pero la diferencia $(E_1 + A) - (E_2 + A) = E_1 - E_2$, como antes, da la f.e.m. de la reacción química sumaria.

Las magnitudes de los potenciales de electrodo dependen de las concentraciones de todos los componentes que participan en la semirreacción de oxidación-reducción. La ecuación de Nernst (VI.21) expresa esta dependencia. La f.e.m. tipo para los circuitos del tipo (H) e (I) se denomina *potencial de electrodo tipo*. Si algunos componentes de las semirreacciones de oxidación-reducción son sustancias sólidas, su potencial químico no varía durante la reacción y se calcula por el potencial de electrodo tipo.

La tabla 11 expone los valores de los potenciales de electrodo tipo de la serie de semirreacciones de oxidación-reducción a 25 °C*. Mediante la tabla de potenciales tipo

---

*) Una tabla considerablemente más completa de potenciales tipo (para 674 procesos electródicos) la expone el «Manual del químico» t. III, ed. «Química», 1964 (en ruso). Con ella se puede calcular la f.e.m. de 674·673/2 = 226 801 reacción electroquímica.

*Tabla 11*

## POTENCIALES DE ELECTRODO TIPO DE ALGUNOS PROCESOS ELECTRÓDICOS EN EL MEDIO ACUOSO A 25°C

| Reacción electródica | $E^0$, V |
|---|---|
| $\frac{3}{2} N_2 + \bar{e} = \overline{N}_3$ | —3,09 |
| $Li^+ + \bar{e} = Li$ | —3,045 |
| $K^+ + \bar{e} = K$ | —2,925 |
| $Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$ | —2,90 |
| $Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$ | —2,87 |
| $Na^+ + \bar{e} = Na$ | —2,714 |
| $Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$ | —2,363 |
| $Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$ | —1,66 |
| $Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$ | —1,63 |
| $ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} = Zn + 4OH^-$ | —1,216 |
| $Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$ | —1,18 |
| $Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$ | —0,763 |
| $Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$ | —0,44 |
| $Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$ | —0,403 |
| $Cu_2O + H_2O + 2\bar{e} = 2Cu + 2OH^-$ | —0,358 |
| $Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$ | —0,250 |
| $Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$ | —0,126 |
| $H^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} H_2$ | 0,000 |
| $Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^+$ | 0,153 |
| $AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$ | 0,222 |
| $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$ | 0,337 |
| $Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} = Fe(CN)_6^{4-}$ | 0,36 |
| $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$ | 0,401 |
| $Cu^+ + \bar{e} = Cu$ | 0,521 |
| $I_2$ (sólido) $+ 2\bar{e} = 2I^-$ | 0,536 |
| $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$ | 0,771 |
| $Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = 2Hg$ | 0,789 |

| Reacción electródica | $E^0$, V |
|---|---|
| $Ag^+ + \bar{e} = Ag$ | 0,799 |
| $Br_2$ (líquido) $+ 2\bar{e} = 2Br^-$ | 1,065 |
| $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$ | 1,229 |
| $Cl_2$ (gas) $+ 2\bar{e} = 2Cl$ | 1,360 |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Pb^{2+} + 2H_2O$ | 1,449 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,507 |
| $Ce^{5+} + \bar{e} = Ce^{3+}$ | 1,61 |
| $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = PbSO_4 + 2H_2O$ | 1,685 |
| $BiO_3^- + 2\bar{e} + 6H^+ = Bi^{3+} + 3H_2O$ | 1,759 |
| $F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$ | 2,87 |

se pueden componer fácilmente las ecuaciones de las diversas reacciones químicas, resolver el problema de su dirección y de su transcurso completo. Examinemos, por ejemplo, la reacción que se utiliza en la química analítica para hallar el ion $Mn^{2+}$ mediante el bismutato de sodio. El catión $Mn^{2+}$ durante la reacción con $BiO_3^-$ se oxida hasta el anión permanganato $MnO_4^-$, lo que se descubre fácilmente por la coloración violeta de la solución. De la tabla de potenciales tipo tenemos

$$BiO_3^- + 2\bar{e} + 6H^+ \rightleftharpoons Bi^{3+} + 3H_2O; \quad E_1^0 = 1{,}759 \text{ V};$$

$$MnO_4^- + 5\bar{e} + 8H^+ \rightleftharpoons MnO^{2+} + 4H_2O; \quad E_2^0 = 1{,}507 \text{ V}.$$

Para $n_1 = 2$ y $n_2 = 5$ el múltiplo común mínimo $n = 10$; por lo tanto, $\nu_1 = \frac{10}{n_1} = 5$ y $\nu_2 = \frac{10}{n_2} = 2$. La reacción química total del tipo (E) en el ejemplo dado se expresa de forma

$$5BiO_3^- + 2Mn^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 5Bi^{3+} + 2MnO_4^- + 7H_2O$$

Ya que $E_1^0 - E_2^0 = 0{,}252 \text{ V} > 0$, siendo las actividades de todos los componentes iguales a la unidad, la reacción debe transcurrir de izquierda a derecha. Debe establecerse el equilibrio, cuando se igualen los potenciales $E_1$ y $E_2$, o sea,

si

$$1{,}759+\frac{RT}{10F}\ln\left(\frac{a^{5}_{BiO_3^-}a^{30}_{H^+}}{a^{5}_{Bi^{3+}}}\right)=1{,}507+\frac{RT}{10F}\ln\left(\frac{a^{2}_{MnO_4^-}a^{16}_{H^+}}{a^{2}_{Mn^{2+}}}\right),$$

de donde

$$\log\left(\frac{a^{2}_{MnO_4^-}a_{Bi^{3+}}}{a^{2}_{Mn^{2+}}a^{5}_{BiO_3^-}a^{14}_{H^+}}\right)=\log K_e=\frac{0{,}252.10}{0{,}059}\approx 42{,}6.$$

Este resultado se puede obtener inmediatamente, si se utiliza la fórmula (VI.25). De este modo, para la reacción a estudiar $K_e \approx 4\cdot 10^{42}$. Magnitud tan grande de la constante de equilibrio indica el desplazamiento prácticamente total de la reacción hacia la derecha.

De modo análogo pueden también analizarse otras reacciones. En particular se puede establecer qué componentes son inestables en soluciones acuosas, descomponiendo el agua con desprendimiento de hidrógeno o de oxígeno (fig. 37). Pero la tabla de potenciales tipo proporciona información sólo sobre la posibilidad de uno u otro proceso en tanto que en condiciones reales esos procesos a causa de su velocidad extremadamente pequeña de su transcurso pueden no observarse.

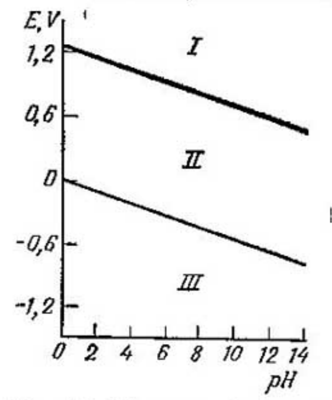


Fig. 37. Diagrama de las regiones de estabilidad electroquímica del agua:

*I*, región de descomposición del $H_2O$ con desprendimiento de $O_2$; *II*, región de estabilidad termodinámica del $H_2O$; *III*, región de descomposición del $H_2O$ con desprendimiento de $H_2$

## 4. Clasificación de los electrodos y de los circuitos electroquímicos

La clasificación de los electrodos se realiza conforme a la naturaleza química de las sustancias Ox y Red que participan en el proceso electródico. Se denomina *electrodo de primera especie* el sistema en el cual la forma reducida es el metal del electrodo y la forma oxidada, los iones simples

del mismo metal. Puede servir de ejemplo el sistema $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftarrows Cu$, en el cual

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}.$$

Generalmente los electrodos de primera especie son reversibles respecto al catión, o sea, su potencial es función de actividad del catión. Y hay pequeña cantidad de electrodos de primera especie reversibles respecto al anión, por ejemplo, $2Te + 2\bar{e} \rightleftarrows Te_2^{2-}$, en el cual

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Te_2^{2-}}$$

Son de primera especie los electrodos de amalgama en los cuales se utiliza como forma reducida la amalgama de algún metal y como forma oxidada, iones del mismo metal:

$$Tl^+ + \bar{e}\,(Hg) \rightleftarrows Tl\,(Hg)$$

Ya que en tales sistemas puede variar la concentración de Ox y también de Red,

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Tl^+}}{a_{Tl}},$$

donde $a_{Tl}$ es la actividad del talio en la amalgama.

Generalizando los ejemplos examinados, se puede expresar la fórmula general del potencial de electrodo de primera especie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_M}, \qquad \text{(VI.32)}$$

donde $a_i$ es la actividad de los iones que determinan el potencial en la solución; $z_i$, la carga de los iones que determinan el potencial teniendo en cuenta el signo; $a_M$, la actividad del metal correspondiente. Para metales puros $a_M$ = const y el miembro correspondiente $- \frac{RT}{z_i F} \ln a_M$ se introduce en el potencial tipo.

Se llama *electrodo de segunda especie* al sistema en el cual el metal está cubierto de una capa de su sal difícilmente soluble (u óxido), y la solución contiene aniones de esta sal (para el óxido, iones $OH^-$):

$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} + n\bar{e} \rightleftarrows \nu_+ M + \nu_- A^{z-},$$

$$\text{donde } n = z_+\nu_+ = |z_-|\nu_-.$$

De este modo, en este caso la sal difícilmente soluble $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ es la forma oxidada, y la forma reducida la construyen el metal M y el anión $A^{z-}$. Se determina el potencial del electrodo de segunda especie por la actividad de los iones $a_{M^{z+}}$ del metal correspondiente, lo que se puede expresar mediante el producto de solubilidad de la sal $L_s$ y la actividad del anión $a_{A^{z-}}$

$$a_{M^{z+}} = \sqrt[\nu_+]{L_s / a^{\nu_-}_{A^{z-}}}.$$

Así, pues, la ecuación de Nernst para electrodos de segunda especie adquiere la forma

$$E = E^{0\prime} + \frac{RT}{z_+F} \ln a_{M^{z+}} = E^{0\prime} + \frac{RT}{z_+\nu_+F} \ln L_s - \frac{\nu_- RT}{z_+\nu_+F} \ln a_{A^{z-}} = E^{0\prime} + \frac{RT}{nF} \ln L_s - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}} = E^0 - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}}, \qquad (VI.33)$$

Fig. 38. Esquema del electrodo de calomelanos:

1, contacto metálico; 2, capa de $Hg_2Cl_2$; 3, mercurio; 4, solución

donde $E^{0\prime}$ es el potencial tipo del sistema $M^{z+}/M$; $E^0$ es el potencial tipo del electrodo de segunda especie. Como se deduce de la ecuación (VI.33) el electrodo de segunda especie es reversible respecto al anión.

Como ejemplo de electrodos de segunda especie citemos los sistemas que se utilizan ampliamente como electrodos de comparación.

*Electrodo de plata-cloruro de plata:* $AgCl + \bar{e} \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-};$$

*electrodo de calomelanos* (fig. 38): $Hg_2Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-};$$

*electrodo de óxido de mercurio*: $Hg_2O + 2\bar{e} + H_2O \rightleftharpoons 2Hg + 2OH^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}.$$

Ofrecen interés teórico los llamados *electrodos de tercera especie*, en los cuales el metal se halla en contacto con dos sales difícilmente solubles. Como ejemplo de tal electrodo veamos el sistema $Pb^{2+} \mid PbCl_2, AgCl, Ag$, en el cual transcurre el proceso electródico:

$$2AgCl + 2\bar{e} + Pb^{2+} \rightleftharpoons 2Ag + PbCl_2$$

De este modo durante el trabajo del circuito electroquímico se efectúa la transformación de la sal menos soluble en otra de mayor solubilidad ($L_{AgCl} \ll L_{PbCl_2}$). En este sistema el potencial de la plata se determina por la actividad de los iones $Ag^+$; la actividad de los iones $Ag^+$, por el producto de solubilidad $L_{AgCl}$ y por la actividad de los iones $Cl^-$, y esta última por el producto de solubilidad $L_{PbCl_2}$ y la actividad de los iones $Pb^{2+}$. Así pues,

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl} - \frac{RT}{2F} \ln L_{PbCl_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}.$$

En todos los sistemas que corresponden a electrodos de primera, segunda y tercera especie, figura el metal del electrodo como uno de los componentes de la forma reducida. Si el metal inerte del electrodo no participa en las semirreacciones de tipo (F) y (G) y es sólo transportador de electrones entre las sustancias Ox y Red, tales sistemas se denominan *electrodos de oxidación-reducción* o *sistemas de oxidación-reducción*, denominación muy extendida pese a no ser muy acertada por cuanto que en cualquier electrodo reversible se efectúa la semirreacción de oxidación-reducción de tipo (F) y (G). Como ejemplo de electrodos de oxidación-reducción pueden ser los siguientes sistemas elementales:

$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}};$$

$$Cu^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cu^+ \quad E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}}$$

con electrodo de platino en calidad de transportador inerte de electrones entre Ox y Red.

Los potenciales tipo de elctrodos de oxidación-reducción simples están relacionados con los potenciales tipo de los electrodos de primera especie. Expliquemos esta relación llamada regla de Lutero con el ejemplo de un electrodo de cobre e iones $Cu^{2+}$ y $Cu^{+}$. La reducción de $Cu^{2+}$ hasta cobre metálico puede realizarse inmediatamente:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu \quad (-\Delta G_1^0 = 2FE^0_{Cu^{2+}/Cu})$$

y en dos etapas consecutivas:

$$Cu^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cu^{+} \quad (-\Delta G_2^0 = FE^0_{Cu^{2+}/Cu^{+}}),$$

$$Cu^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cu \quad (-\Delta G_3^0 = FE^0_{Cu^{+}/Cu}).$$

En condiciones de equilibrio $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$; por lo tanto

$$2E^0_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^{+}} + E^0_{Cu^{+}/Cu}.$$

Los potenciales tipo (véase la tabla 11) están en total acuerdo con la regla de Lutero: $2 \cdot 0{,}337 = 0{,}153 + 0{,}521$. De modo análogo se puede establecer la relación de potenciales tipo entre el electrodo de hierro e iones $Fe^{3+}$ y $Fe^{2+}$:

$$3E^0_{Fe^{3+}/Fe} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 2E^0_{Fe^{2+}/Fe}.$$

A veces en el proceso electródico participan iones hidrógeno. En tales sistemas el electrodo de oxidación-reducción puede servir de indicador del pH de la solución. Un ejemplo característico es el electrodo de quinhidrona en el cual transcurre la reacción

$$Q + 2H^{+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons QH_2$$

donde Q es la quinona; $QH_2$, la hidroquinona. Al disolverse la quinhidrona se forma una mezcla equimolecular de quinona e hidroquinona; por lo tanto $a_Q \approx a_{QH_2}$ y la ecuación de Nerst para el electrodo de quinhidrona adquiere la forma

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a^2_{H^+}}{a_{QH_2}} \approx E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - 0{,}059 \text{ pH}.$$

La dependencia lineal entre E y pH permite calcular el pH de la solución a base del potencial medido del electrodo de quinhidrona.

Entre los electrodos de oxidación-reducción se destacan los *electrodos gaseosos.* El electrodo gaseoso está compuesto de metal inerte (frecuentemente platino o platino platinado) al cual se suministra un gas con actividad electroquímica. Las moléculas del gas se adsorben en la superficie del metal, descomponiéndose en átomos, y los átomos adsorbidos ya participan directamente en el proceso electródico. Ya que entre las moléculas de la fase gaseosa y los átomos adsorbidos

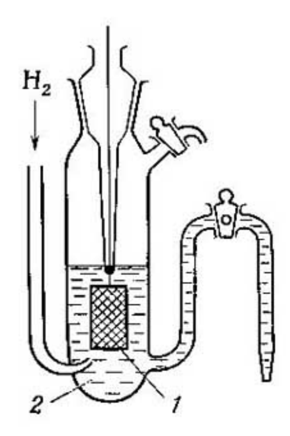



Fig. 39. Esquema del electrodo de hidrógeno:
*1*, lámina de platino platinado; *2*, solución del ácido

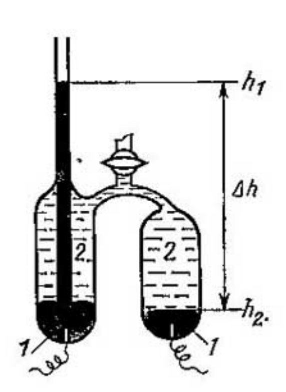



Fig. 40. Esquema del circuito electroquímico gravitacional:
*1*, mercurio; *2*, solución de sal de mercurio

se establece un equilibrio, al expresar el equilibrio electródico frecuentemente se elimina el estado intermedio de adsorción. El electrodo de hidrógeno en cuya superficie se establece el equilibrio es un ejemplo de electrodo gaseoso reversible respecto al catión:

$$H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons 1/2H_2$$

El potencial del electrodo de hidrógeno (fig. 39) es la f.e.m. del circuito:

$$\text{Pt, } H_2(s=1)\,|\,H_3O^+(a_{H^+}=1)\,||\,H_3O^+(a_{H^+})\,|\,H_2(s),\text{ Pt}$$

Si en la parte derecha del circuito se supone $a_{H^+} = 1$ y $p_{H_2} = 1$, el circuito resultará totalmente simétrico y su

f.e.m. deberá ser igual a cero. Por eso el potencial tipo del electrodo de hidrógeno es igual a cero. Por consiguiente,

$$E=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\frac{RT}{2F}\ln p_{H_2}.$$

El electrodo de cloro puede servir de ejemplo de electrodo gaseoso reversible respecto al anión. En la superficie del electrodo de cloro se establece el equilibrio:

$$\frac{1}{2}Cl_2+e\rightleftharpoons Cl^-$$

y la ecuación de Nernst para su potencial adquiere la forma

$$E=E^0+\frac{RT}{2F}\ln p_{Cl_2}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}.$$

Se suelen clasificar los circuitos electroquímicos por dos indicios: 1) la fuente de la energía eléctrica en el circuito; 2) la presencia o ausencia en el circuito de superficie de separación entre dos soluciones distintas: circuitos con transporte y sin él, respectivamente.

*En los circuitos físicos* sirve de fuente de energía eléctrica la diferencia de estado físico de dos electrodos de igual composición química, sumergidos en la misma solución. Durante el funcionamiento del circuito de electrodo que se halla en el estado menos estable, pasa al estado más estable. Los circuitos físicos son circuitos sin transporte. Son una variante de circuitos físicos los *circuitos alotrópicos*; en ellos el estado menos estable de un electrodo está condicionado porque este último está hecho de una modificación metaestable del metal dado. Otra variante de circuitos físicos son los *circuitos gravitacionales*, el electroquímico ruso R. A. Kolli (1875) fue el primero que los realizó. La fig. 40 presenta el circuito gravitacional de dos electrodos de mercurio en la solución de $Hg_2(NO_3)_2$. El electrodo izquierdo con un nivel más alto de mercurio posee mayor reserva de energía potencial comparada con el electrodo derecho. Este exceso de energía potencial calculada para 1 equiv. g de mercurio metálico es $M_{Hg}g\Delta h/1000$, donde $M_{Hg}$ es masa molecular de mercurio; $g$, aceleración de la fuerza de la gravedad; $\Delta h$, diferencia de los niveles de mercurio (fig. 40). Durante el funcionamiento del circuito en el electrodo izquierdo se produce disolución de mercurio:

$$Hg\rightarrow\frac{1}{2}Hg_2^{2+}+\bar{e}$$

y en el derecho la descarga de los iones $Hg_2^{2+}$:

$$\frac{1}{2}Hg_2^{2+} + \bar{e} \rightarrow Hg$$

Resultado de estos dos procesos electródicos es el transporte del mercurio metálico de la parte izquierda a la derecha tendiente a igualar los niveles de mercurio. Además el transporte de 1 equiv. g de mercurio corresponde al paso de 1 faraday a través del sistema y al trabajo eléctrico $EF$. Como la fuente de esa energía es la energía potencial $M_{Hg}g\Delta h/1000$, la f.e.m. del circuito gravitacional es igual a

$$E = M_{Hg}g\Delta h/1000\,F. \qquad \text{(VI.34)}$$

Suponiendo $\Delta h = 1$ m, obtenemos

$$E = \frac{200,6 \cdot 9,81 \cdot 1}{10^3 \cdot 9,65 \cdot 10^4} \approx 2,04 \cdot 10^{-5}\ \text{V} = 20,4\ \mu\text{V}.$$

El experimento confirma este resultado. A causa de magnitudes tan pequeñas de $E$ los circuitos gravitacionales carecen de importancia práctica. Son interesantes como ejemplo que ilustre las leyes de transformación de la energía.

En los *circuitos de concentración* ambos electrodos son idénticos tanto por su estado físico como por la naturaleza química de los participantes en los procesos de oxidación-reducción que se distinguen sólo por la concentración de los componentes Ox o Red. La fuente de energía eléctrica es la diferencia de energías libres de Gibbs, condicionada por diferentes actividades de los mismos componentes químicos. Los circuitos de concentración se pueden confeccionar de amalgamas de distintas concentraciones en la misma solución; de electrodos iguales de 1, 2 ó 3-era especie que se hallan en soluciones de concentración distinta; de iguales electrodos gaseosos que funcionan a presiones distintas de gas.

Se distinguen circuitos de concentración sin transporte, o sea, sin superficie de separación entre las dos soluciones, y con transporte, cuando en el circuito hay tal superficie de separación. Los circuitos de dos electrodos de amalgama de distinta concentración de ésta o de dos electrodos gaseosos con distinta presión del gas, contienen sólo una solución y por lo tanto son circuitos sin transporte en los cuales se efectúa la ionización de los átomos de la amalgama o del gas en el electrodo de mayor concentración de amalgama

o con mayor presión de gas y en el de menor concentración de amalgama (o menor presión del gas) transcurren los procesos inversos de formación de la amalgama o del gas. De este modo, como resultado del funcionamiento del circuito de concentración se efectúa en ambos electrodos la nivelación de las actividades de los componentes. Veamos, por ejemplo, el siguiente circuito de amalgama:

$$\underset{\phantom{a_1}}{Cu}\,|\,\underset{a_1}{Zn(Hg)}\,|\,ZnSO_4\,|\,\underset{a_2}{Zn(Hg)}\,|\,Cu$$

En ambas superficies de separación metal—solución transcurren los procesos

$$Zn^{2+} + 2\bar{e}(Hg) \rightleftarrows Zn(Hg)$$

La condición de equilibrio en el electrodo izquierdo

$$\bar{\mu}^{s}_{Zn^{2+}} + 2\bar{\mu}^{Am_1}_{e} = \mu^{Am_1}_{Zn(Hg)} \text{ ó}$$

$$\mu^{0}_{Zn^{2+}} + RT \ln a_{Zn^{2+}} + 2F\varphi^{s} + 2\mu^{Am_1}_{e} - 2F\varphi^{Am_1} =$$

$$= \mu^{0}_{Zn(Hg)} + RT \ln a_1, \text{ de donde}$$

$$\Delta^{s}_{Am_1}\varphi = \varphi^{s} - \varphi^{Am_1} =$$

$$= \frac{1}{2F}\,[\mu^{0}{}_{Zn\,(Hg)} + RT \ln a_1 - \mu^{0}_{Zn^{2+}} - RT \ln a_{Zn^{2+}} - 2\mu^{Am_1}_{e}].$$

Del equilibrio análogo en el electrodo derecho obtenemos

$$\Delta^{Am_2}_{s}\varphi = \frac{1}{2F}\,[-\mu^{0}_{Zn(Hg)} - RT \ln a_2 + \mu^{0}_{Zn^{2+}} + RT \ln a_{Zn^{2+}} + 2\mu^{Am_2}_{e}].$$

En las superficies de separación de cobre con amalgamas se observan los equilibrios

$$\bar{e}(Cu) \rightleftarrows \bar{e}(Am_1) \quad \text{y} \quad \bar{e}(Am_2) \rightleftarrows \bar{e}(Cu)$$

De las condiciones de equilibrio $\bar{\mu}^{Cu}_{e} = \bar{\mu}^{Am_1}_{e}$ y $\bar{\mu}^{Cu}_{e} = \bar{\mu}^{Am_2}_{e}$ se obtienen fácilmente las expresiones para los potenciales galvánicos en estas dos superficies de separación:

$$\Delta^{Am_1}_{Cu}\varphi = \frac{1}{F}\,(\mu^{Am_1}_{e} - \mu^{Cu}_{e}) \quad \text{y} \quad \Delta^{Cu}_{Am_2}\varphi = \frac{1}{F}\,(\mu^{Cu}_{e} - \mu^{Am_2}_{e}).$$

Ya que la variación de la composición de la amalgama conduce a la variación del potencial químico del electrón (o sea, $\mu^{Am_1}_{e} \neq \mu^{Am_2}_{e}$, entonces $\Delta^{Am_1}_{Cu}\varphi \neq \Delta^{Am_2}_{Cu}\varphi$). Sumando todos los potenciales galvánicos del circuito examinado, obtenemos

para la f.e.m. la sencilla expresión

$$E=\Delta_{Cu}^{Am_1}\varphi+\Delta_{Am_1}^{s}\varphi+\Delta_{s}^{Am_2}\varphi+\Delta_{Am_2}^{Cu}\varphi=\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2}.$$

El mismo resultado se puede obtener más fácilmente, si se utiliza la fórmula (VI.32) para el potencial de dos electrodos de amalgama, conectados en oposición:

$$E=-E_1+E_2=-\left(E^0+\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_1}\right)+$$

$$+\left(E^0+\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_2}\right)=\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2}.$$

Veamos ahora los circuitos de concentración que contienen dos soluciones de igual composición, pero de distinta concentración. El circuito con transporte se puede construir de modo siguiente:

$$\mathrm{M}|\underset{a_{s(1)}}{\mathrm{M}_{\nu+}\mathrm{A}_{\nu-}}|\underset{a_{s(2)}}{\mathrm{M}_{\nu+}\mathrm{A}_{\nu-}}|\mathrm{M} \qquad \text{(M)}$$

donde ambos electrodos de primera especie son reversibles respecto a los cationes $M^{z+}$. De la condición de equilibrio en la superficie de separación izquierda

$$\bar{\mu}_+^{M}=\bar{\mu}_+^{s1} \text{ o } \mu_+^{M}+z_+F\varphi^{M}=\mu_+^{0(s)}+RT\ln a_{+(1)}+z_+F\varphi^{s1}$$

obtenemos para el potencial galvánico $\Delta_{M}^{s1}\varphi$:

$$\Delta_{M}^{s1}\varphi=\varphi^{s1}-\varphi^{M}=\frac{1}{z_+F}[\mu_+^{M}-\mu_+^{0(s)}-RT\ln a_{+(1)}]. \qquad \text{(VI.35)}$$

De modo análogo para el potencial galvánico en la superficie de separación derecha tenemos

$$\Delta_{s2}^{M}\varphi=\frac{1}{z_+F}[-\mu_+^{M}+\mu_+^{0(s)}+RT\ln a_{+(2)}] \qquad \text{(VI.36)}$$

La suma de estos dos potenciales galvánicos es igual a

$$\Delta_{M}^{s1}\varphi+\Delta_{s2}^{M}\varphi=\frac{RT}{z_+F}\ln\left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}}\right). \qquad \text{(VI.37)}$$

Para obtener la diferencia de potencial en los extremos del circuito (M) hay que agregar a la suma de potenciales galvánicos $\Delta_{M}^{s1}\varphi+\Delta_{s2}^{M}\varphi$ el potencial de difusión en la superficie de separación entre dos soluciones $\Delta\varphi_{dif}=\Delta_{s1}^{s2}\varphi$. Para calcular $\Delta\varphi_{dif}$ utilicemos la fórmula general (VI.27) que para

el sistema estudiado adquiere la forma

$$\Delta_{s1}^{s2}\varphi = -\frac{RT}{F}\left(\int_{I}^{II}\frac{t_+}{z_+}\,d\ln a_+ - \int_{I}^{II}\frac{t_-}{|z_-|}\,d\ln a_-\right). \qquad \text{(VI.38)}$$

Si suponemos que las concentraciones de las dos soluciones no se diferencian mucho o ambas son bastante diluidas y, por consiguiente, se puede aceptar la constancia de los números de transporte en la zona de transición de la superficie de separación entre las dos soluciones, entonces de la ecuación (VI.38) hallamos

$$\Delta_{s1}^{s2}\varphi = \frac{RT}{F}\left[-\frac{t_+}{z_+}\ln\left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}}\right) + \frac{t_-}{|z_-|}\ln\left(\frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}}\right)\right]. \qquad \text{(VI.39)}$$

Sumando las ecuaciones (VI.37) y (VI.39) y además sustituyendo $z_+ = n/\nu_+$ y $|z_-| = n/\nu_-$, donde $n = z_+\nu_+ = |z_-|\nu_-$, obtenemos para la diferencia de potencial en los extremos del circuito (M)

$$E = \Delta_{M}^{s1}\varphi + \Delta_{s1}^{s2}\varphi + \Delta_{s2}^{M}\varphi =$$
$$= \frac{RT}{nT}\left[(1-t_+)\nu_+\ln\left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}}\right) + t_-\nu_-\ln\left(\frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}}\right)\right] = t_-\frac{RT}{nF}\times$$
$$\times \ln\frac{a_{s2}}{a_{s1}} = t_-\frac{\nu RT}{nF}\ln\frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}, \qquad \text{(VI.40)}$$

donde $a_s = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$ es la actividad de la sal; $a_\pm = \sqrt[\nu]{a_s}$ la actividad media. Como ejemplo del circuito (M) se puede presentar

$$\underset{\phantom{a}}{Cu}\mid \underset{a_{\pm(1)}}{CuCl_2} \mid \underset{a_{\pm(2)}}{CuCl_2} \mid Cu$$

en el cual $\nu = 3$; $n = 2$, y por lo tanto, conforme a la fórmula (VI.40)

$$E = t_-\frac{3RT}{2F}\ln\frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}.$$

Durante el funcionamiento del circuito (M), cuando $a_{s2} > a_{s1}$, $E > 0$, por consiguiente, en el electrodo derecho transcurre el proceso catódico de desprendimiento del metal. Si a través del circuito se ha hecho pasar 1 faraday de electricidad, a costa de la electrólisis de la solución derecha se eliminará 1 equiv. g de cationes. Pero a través de la superficie de separación entre las dos soluciones pasarán

a la parte derecha del circuito $t_+$ equiv. g de cationes, así que la pérdida sumaria de los cationes de la solución derecha será $1 - t_+ = t_-$ equiv. g. Simultáneamente pasarán de la solución derecha a la izquierda $t_-$ equiv. g de aniones. De este modo, el paso a través del circuito de 1 faraday va acompañado de una pérdida de $t_-$ equiv. g de sal de la solución derecha. Un análisis análogo de los procesos en la parte izquierda del circuito muestra, que al pasar a través del circuito 1 faraday surgen $t_-$ equiv. g de sal. Por consiguiente, el funcionamiento del circuito de concentración con transporte va acompañado de nivelación de las concentraciones en ambas soluciones. Esta deducción también resulta justa para $a_{s2} < a_{s1}$, pero en este caso todos los procesos en el circuito (M) transcurren en dirección contraria.

Si en la solución de la sal $M_{\nu+}A_{\nu-}$ puede funcionar no sólo un electrodo de primera especie reversible respecto a los cationes, sino también uno de segunda especie, reversible respecto a los aniones, se puede construir un circuito de concentración sin transporte, que contenga dos soluciones de la sal $M_{\nu+}A_{\nu-}$ de diferente concentración:

$$\underset{\phantom{a}}{M} \mid \underset{a_{s1}}{M_{\nu+}A_{\nu-}} \mid N \mid M \mid N \mid \underset{a_{s2}}{M_{\nu+}A_{\nu-}} \mid M \qquad \text{(N)}$$

Aquí $N$ es el electrodo de segunda especie, reversible respecto a los aniones $A^{z-}$, o sea, la sal difícilmente soluble con el anión $A^{z-}$ y el metal correspondiente.

El circuito (N), en realidad es la unión consecuente de dos circuitos sin transporte de orientación opuesta

$$M \mid M_{\nu+}A_{\nu-} \mid N \mid M \qquad \text{(O)}$$

que se diferencian sólo en la concentración de la solución. La f.e.m. del circuito (0) se obtiene fácilmente, si se utilizan las fórmulas generales (VI.32) y (VI.33) para los potenciales de los electrodos de primera y segunda especie (respectivamente $E_I$ y $E_{II}$):

$$E = E_{II} - E_I = \left(E^0_{II} - \frac{RT}{|z_-|F}\ln a_-\right) - \left(E^0_I + \frac{RT}{z_+F}\ln a_+\right) =$$
$$= E^0 - \frac{RT}{F}\left(\frac{\nu_-}{n}\ln a_- + \frac{\nu_+}{n}\ln a_+\right) = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln a_s =$$
$$= E^0 - \frac{\nu RT}{nF}\ln a_\pm. \qquad \text{(VI.41)}$$

Por consiguiente, para la diferencia de potencial en los extremos del circuito (N) se obtiene la fórmula:

$$E = E_1 - E_2 = \left(E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a_{\pm(1)}\right) -$$

$$- \left(E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a_{\pm(2)}\right) = \frac{\nu RT}{nF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}. \qquad \text{(VI.42)}$$

Por ejemplo, para el circuito

$$\underset{a_{\pm(1)}}{Cu \mid CuCl_2} \mid AgCl, Ag \mid Cu \mid Ag, AgCl \mid \underset{a_{\pm(2)}}{CuCl_2 \mid Cu}$$

$$E = \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}.$$

Si $a_{\pm(2)} > a_{\pm(1)}$ en la parte derecha del circuito transcurren los procesos electródicos

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu \text{ y } Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + \bar{e}$$

a causa de los cuales disminuye la concentración de $CuCl_2$ en la solución derecha. En la parte izquierda del circuito transcurren los procesos inversos que conducen al aumento de la concentración de $CuCl_2$ en la solución izquierda. De modo que el resultado final del funcionamiento del circuito de concentración de tipo (N) es también la nivelación de la concentración de las dos soluciones. En todas las variedades de los circuitos de concentración la magnitud de la f.e.m. (V), si T = 298 K, resulta del orden

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = 0{,}059 \log \frac{a_2}{a_1}.$$

En los *circuitos químicos* la fuente de la energía eléctrica es la energía libre de la reacción química que transcurre en el sistema electroquímico. El circuito ya examinado de tipo (0) generaliza las propiedades de los circuitos químicos sin transporte. Uno de los electrodos de estos circuitos debe ser reversible respecto al catión, y el otro respecto al anión. Los ejemplos que siguen ilustran las diferentes combinaciones de los electrodos al construir dichos circuitos:
electrodo de amalgama — electrodo de segunda especie:

$$Ag \mid K(Hg) \mid KCl \mid AgCl, Ag$$

electrodo gaseoso—electrodo de segunda especie:

$$Pt, H_2 \mid HCl \mid Hg_2Cl_2, Hg \mid Pt$$

electrodo gaseoso, reversible respecto a los cationes—electrodo gaseoso reversible respecto a los aniones:

$$Pt, H_2 \mid HCl \mid Cl_2, Pt$$

electrodo de primera especie—electrodo gaseoso:

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2, Pt \mid Zn$$

Entre diferentes circuitos químicos sin transporte posee gran importancia el circuito

$$Pt \mid Cd(Hg) \mid CdSO_4 \text{ (solución saturada)} \mid Hg_2SO_4, Hg \mid Pt$$

que forma la base del elemento tipo de Weston. La f.e.m. de este elemento se distingue por su gran estabilidad y pequeño coeficiente de temperatura, y por eso se utiliza como estándar en las mediciones potenciométricas. La f.e.m. (V) del elemento de Weston es igual a $E = 1{,}0183 - 4 \cdot 10^{-5}\,(t° - 20)$.

Sin embargo, la aplastante mayoría de los circuitos químicos son circuitos con trasporte, en los cuales se efectúa la unión directa de dos soluciones o su unión a través del puente salino. Combinando diferentes semirreacciones de oxidación-reducción se puede construir gran número de circuitos químicos. La diferencia de potenciales tipos correspondientes permite valorar la f.e.m. de estos circuitos en la primera aproximación. No se logra calcular el valor exacto de la diferencia de potencial en los extremos del circuito químico con transporte, en primer lugar, a causa de la imposibilidad de la determinación exacta del potencial de difusión y, en segundo lugar, por la inevitable sustitución de las actividades de iones aislados en la fórmula de Nernst por actividades medias o simplemente por concentraciones de esos iones. Como ejemplo de un circuito químico con transporte puede citarse el del elemento de Daniell—Jacobi:

$$Cu \mid Zn \mid ZnSO_4 \mid SuSO_4 \mid Cu$$

La diferencia de potencial en los extremos de este circuito es

$$E = \left( E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \right) -$$

$$- \left( E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \right) + \Delta\varphi_{dif}.$$

A 25 °C $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}337$ V; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$ V y, si las soluciones de $CuSO_4$ y $ZnSO_4$ tienen igual concentración $c$, la fórmula de Henderson (VI.28) del potencial de

difusión da la expresión

$$\Delta\varphi_{dif} \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda^0_{ZnSO_4}}{\Lambda^0_{CuSO_4}} \approx 0{,}059 \log \frac{133{,}5}{134} \approx -9{,}5\cdot 10^{-5} \text{ V}$$

donde $\Lambda^0$ es la conductividad equivalente límite. De este modo, a 25 °C y si $c_{CuSO_4} = c_{CuSO_4}$ la diferencia de potencial en los extremos del elemento de Daniell—Jacobi será aproximadamente igual a

$$E \approx 1{,}100 + 0{,}029 \lg \frac{f_{\pm(CuSO_4)}}{f_{\pm(ZnSO_4)}} - 0{,}0001 \approx 1{,}10 \text{ V}.$$

## 5. Método de la f.e.m. al determinar los coeficientes de actividad, los números de transporte los productos de solubilidad y las constantes de equilibrio de las reacciones iónicas

Para determinar con mayor precisión los coeficientes de actividad por el método de la f.e.m. se utilizan los circuitos químicos sin transporte de tipo (0). Como se deduce de la ecuación (VI.41), la f.e.m. de tal circuito se puede representar de forma

$$E = E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln (Lm) - \frac{\nu RT}{nF} \ln \gamma_{\pm}, \qquad \text{(VI.43)}$$

donde $L = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}}$; $m$, la molalidad de la solución de la sal $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$. Para el valor dado de $m$ la ecuación (VI.43) contiene dos magnitudes desconocidas $E^0$ y $\gamma_{\pm}$. Por eso se construye el gráfico de la dependencia

$$\left[E + \frac{\nu RT}{nF} \ln (Lm)\right] = E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln \gamma_{\pm}$$

en función de $\sqrt{m}$. Si las concentraciones de la sal $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ son pequeñas la dependencia entre $\log \gamma_{\pm}$ y $\sqrt{m}$ es rectilínea, ya que, conforme a la ley límite de Debye—Hückel,

$$\log \gamma_{\pm} \cong \log f_{\pm}^{(N)} = -\mid z_+z_- \mid h \sqrt{J} \cong$$

$$\cong -\mid z_+z_- \mid h \sqrt{\frac{\nu\rho_0}{2} \mid z_+z_- \mid m} \qquad \text{(VI.44)}$$

donde $\rho_0$ es la densidad del disolvente. La extrapolación del segmento rectilíneo de la dependencia $\left[E + \frac{\nu RT}{nF} \ln (Lm)\right]$ de $\sqrt{m}$ hacia $m = 0$ corta la magnitud $E^0$ en el eje de ordenadas, por cuanto para $m = 0$ $\gamma_\pm = 1$ y $\ln \gamma_\pm = 0$. En la

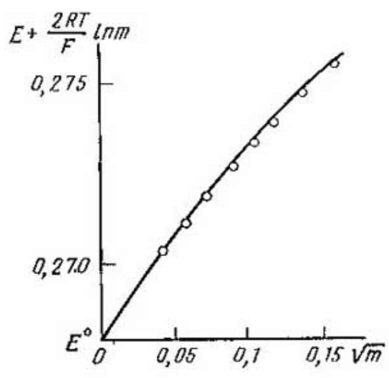



Fig. 41. Método gráfico para determinar el potencial tipo del electrodo de plata — cloruro de plata conforme a mediciones de la f.e.m.

fig. 41 se expone la determinación del potencial tipo en el caso del circuito Pt, $H_2$ | HCl | $Hg_2Cl_2$, Hg | Pt

Si se realizan las mediciones de la f.e.m. con alta precisión, será lógico realizar la extrapolación en coordenadas

$$E' = \left[E + \frac{\nu RT}{nF} \ln (Lm) - \right.$$

$$\left. - \frac{\nu RT}{nF} 2{,}3 \mid z_+ z_- \mid h \sqrt{\frac{\nu \rho_0}{2} \mid z_+ z_- \mid m}\right]$$

de $m$

o

$$E'' = \left[E - \frac{\nu RT}{nF} \ln (Lm) - \frac{\nu RF}{nF} \frac{2{,}3 \mid z_+ z_- \mid h \sqrt{\frac{\nu \rho_0}{2} \mid z_+ z_- \mid m}}{1 + Ba \sqrt{\frac{\nu \rho_0}{2} \mid z_+ z_- \mid m}}\right].$$

de $m$.

Como muestra la fig. 42, estas dependencias son lineales dentro de un amplio intervalo de concentraciones, lo que es consecuencia de la tercera aproximación de la teoría de

Debye—Hückel [véase la ecuación (III.57)]. Pero es aun más importante que dentro de todo el intervalo de concentraciones (hasta $m = 0{,}03$) la magnitud E″ varía sólo en 0,3 mV. Así, pues, mediante la extrapolación se logra determinar en las coordenadas $E'' - m$ el potencial tipo con una precisión de hasta 0,01 mV. Después de hallar $E^0$ se pueden calcular los coeficientes medios de actividad de cualquier concentración $m$ mediante la ecuación (VI.43).

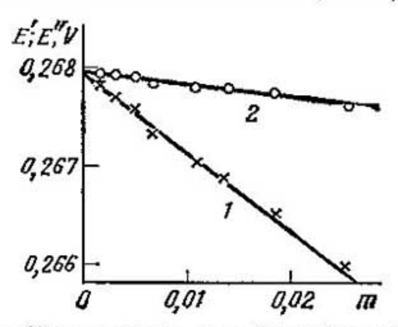



Fig. 42. Método gráfico precisado para determinar el potencial tipo del electrodo de plata — cloruro de plata conforme a mediciones de la f.e.m.:

1, teniendo en cuenta la tercera aproximación de la teoría de Debye—Hückel; 2, teniendo en cuenta la segunda y la tercera aproximaciones de la teoría de Debye—Hückel simultáneamente

Para determinar los números de transporte se emplea la diferencia de potencial en los extremos del circuito de concentración con transporte de tipo (M). Si se conocen los coeficientes de actividad (y, por consiguiente, también los valores $a_{\pm}$) en las soluciones investigadas, se puede calcular el número de transporte del anión $t_-$ por la ecuación (VI.40). Además las concentraciones de dos soluciones $m_1$ y $m_2$ no deben diferenciarse sensiblemente entre sí; los números de transporte $t_-$ y $t_+ = 1 - t_-$ hallados corresponderán a la concentración media $m = \sqrt{m_1 m_2}$. Al determinar los números de transporte por el método de la f.e.m. se puede eludir la necesidad de conocer de antemano los coeficientes de actividad en las soluciones a investigar. En este caso en dos concentraciones dadas que se diferencian poco de solución investigada se realizan las mediciones de diferencia de potencial en los circuitos (M) y (N). Como se deduce de las ecua-

ciones (VI.40) y (VI.42),

$$E_H/E_O = t_-. \qquad \text{(VI.45)}$$

El conocimiento de los potenciales tipo permite calcular fácilmente el producto de solubilidad de una sal difícilmente soluble o un óxido. Como se deduce de la ecuación (VI.33) para el potencial del electrodo de segunda especie el producto de solubilidad de la sal $M_{\nu+}A_{\nu-}$ se puede calcular mediante la fórmula

$$L_{M_{\nu_+}A_{\nu_-}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E^0 - E^{0'})\right], \qquad \text{(IV.46)}$$

donde $E^0$ es el potencial tipo del electrodo de segunda especie, en el cual transcurre el proceso $M_{\nu+}A_{\nu-} + n\bar{e} \rightleftarrows \rightleftarrows \nu_+M + \nu_-A^{z-}$; $E^{0'}$, el potencial tipo del electrodo de primera especie que corresponde al equilibrio $M^{z+} + z_+\bar{e} \rightleftarrows \rightleftarrows M$, donde el ion del metal $M^{z+}$ se halla en el mismo grado de oxidación, que en la sal $M_{\nu+}A_{\nu-}$. Recurriendo a la tabla **11**, tenemos

$$AgCl + \bar{e} \rightleftarrows Ag + Cl^-; \qquad E^0 = 0{,}222;$$

$$Ag^+ + \bar{e} \rightleftarrows Ag; \qquad E^{0'} = 0{,}799;$$

De este modo

$$\log L_{AgCl} = \frac{0{,}222 - 0{,}799}{0{,}0592} = -9{,}75 = \overline{10},25 \text{ y, por}$$

consiguiente, $L_{AgCl} \approx 1{,}8 \cdot 10^{-10}$.

Veamos el método de la f.e.m. para determinar las constantes del equilibrio de reacciones iónicas en el ejemplo de la constante de disociación de ácido débil HA:

$$K_d = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}. \qquad \text{(VI.47)}$$

Para hallar $K_d$ se construye el siguiente circuito electroquímico sin transporte:

$$\underset{\quad}{Pt, H_2} \mid \underset{m}{HA}, \underset{m'}{NaA}, \underset{m''}{NaCl} \mid AgCl, Ag \mid Pt \qquad \text{(P)}$$

donde NaA es la sal soluble y disociada por completo del ácido HA. En los electrodos del circuito (P) se efectúan los siguientes procesos reversibles:

$$H^+ + \bar{e} \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2 \text{ y } AgCl + \bar{e} \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

lo que en suma da la reacción química

$$AgCl + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons Ag + HCl$$

Por consiguiente, la f.e.m. del circuito (P) es igual a

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} a_{Cl^-}), \quad (VI.48)$$

donde la f.e.m. tipo $E^0$ es la misma que en el circuito

Pt, $H_2$ | HCl | AgCl, Ag | Pt [véase la ecuación (VI.20)].

Eliminando de las ecuaciones (VI.47) y (VI.48) la magnitud $a_{H^+}$, obtenemos

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left( K_d \frac{a_{HA} a_{Cl^-}}{a_{A^-}} \right) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_d -$$

$$- \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{m_{HA} m_{Cl^-}}{m_{A^-}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\gamma_{HA} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) \quad (VI.49)$$

donde

$$m_{A^-} = m' + m_{H^+}; \qquad m_{HA} = m - m_{H^+}; \qquad m_{Cl^-} = m''. \quad (VI.49a)$$

En la primera aproximación para el ácido débil HA$m_{H^+} \ll$ $\ll m$ y $m_{H^+} \ll m'$, y por lo tanto $m_{A^-} \approx m'$ y $m_{HA} \approx m$. De este modo, de la ecuación (VI.49) se deduce

$$f(J) = E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{mm''}{m'} \right) = - \frac{RT}{F} \ln K_d -$$

$$- \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\gamma_{HA} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right). \quad (VI.50)$$

La extrapolación de la función $f(J)$ hacia la fuerza iónica de la solución $J = 0$ da $-\frac{RT}{F} \ln K_d$, ya que para $J = 0$ $\gamma_{HA} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{A^-} = 1$ y el último miembro de la ecuación (VI.50) se convierte en cero. En la siguiente aproximación, después de hallar $K_d$ se estima la concentración de los iones hidrógeno utilizando la fórmula aproximada

$$m_{H^+} \approx K_d \frac{m}{m'}.$$

Después se calculan las magnitudes $m_{A^-}$ y $m_{HA}$ mediante las correlaciones (VI.49a), las sustituyen en la ecuación (VI.49) y se repite la determinación de $K_d$ mediante el

método de extrapolación de la función

$$f'(J) = E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(m - m_{H^+})\, m''}{(m' - m_{H^+})} \right] \text{ hacia } J = 0$$

Cuanto menor sea la constante de disociación $K_d$ menor será el número de aproximaciones que conduzca al resultado final.

De modo análogo se pueden determinar las constantes de estabilidad de los complejos solubles. Además, habitualmente se utilizan circuitos sin transporte y electrodos reversibles respecto al catión que entra en la composición del complejo en calidad de átomo central; y también electrodos reversibles respecto al ligando o a los iones hidrógeno (para los procesos del tipo $M^{z+} + i\mathrm{HX} \rightleftharpoons \mathrm{MX}_i + iH^+$). La determinación de las constantes de estabilidad se simplifica considerablemente, si a la solución se le añade un exceso del electrólito de fondo (método del medio iónico constante). Este produce la acción amortiguadora respecto a la interacción ion—ion, a causa de lo cual los coeficientes de actividad de los componentes de la reacción de formación del complejo resultan prácticamente constantes. Cuando se utiliza el método del medio iónico constante es indispensable indicar la naturaleza y la concentración del electrólito sobre cuyo fondo se investiga el proceso de la formación del complejo. Supongamos, que la reacción de formación del complejo transcurre según la ecuación

$$M^{z+} + nX \rightleftharpoons MX_n \qquad \text{(R)}$$

y, por consiguiente, la constante de concentración del equilibrio es $K_n = [MX_n]/[M^{z+}]\,[X]^n$. El circuito sin transporte del electrodo de amalgama M(Hg) reversible respecto a los iones $M^{z+}$, y de cualquier electrodo de referencia en la solución con exceso de fondo posee una f.e.m.

$$E = E^0_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]}. \qquad \text{(VI.51)}$$

Designemos la concentración inicial de iones $M^{z+}$ en la solución por $c_{M^{z+}}$, y la concentración inicial de iones X por $c_X$. Entonces

$$[MX_n] = c_{M^{z+}} - [M^{z+}] \quad \text{y} \quad [X] = c_X - nc_{M^{z+}},$$

$$\text{y} \quad [M^{z+}] = \frac{c_{M^{z+}}}{1 + K_n [X]^n}.$$

Si la concentración de X es alta y la constante de estabilidad $K_n$ bastante grande, de modo que $K_n [X]^n \gg 1$ y $c_{M^{z+}} = [MX_n]$, de la ecuación (VI.51) obtendremos

$$E = E^0_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{M^{z+}}}{[M]} - \frac{RT}{zF} \ln K_n - \frac{nRT}{zF} \ln (c_X - nc_{M^{z+}}). \qquad (VI.52)$$

De este modo, conociendo $E^0_{M^{z+}/M}$ se puede determinar la constante de estabilidad $K_n$ a partir de la dependencia entre $E$ y $\ln (c_X - nc_{M^{z+}})$.

Basándose en la medición de la f.e.m. han sido elaborados métodos de determinación de las constantes escalonadas de estabilidad durante la formación escalonada de complejos (I. Liden, L. Sillen).

## 6. Equilibrio de membrana y potencial de membrana

Despiertan gran interés práctico los circuitos electroquímicos en los cuales las soluciones de electrólitos se hallan separadas por una membrana permeable no para todos los iones presentes en las soluciones. Los fundamentos de la termodinámica de los fenómenos que surgen cuando los sistemas tienen membranas semipermeables, fueron expuestos por J. Gibbs, y F. Donnan fue el primero en llevar a cabo el estudio detallado de equilibrios de membrana y las diferencias de potencial en las mismas. Veamos la superficie de separación entre dos soluciones: CA + RA y CA (fig. 43) cuando el ion $R^+$ es un catión orgánico, el cual, por sus grandes dimensiones, no puede atravesar la membrana que separa las soluciones. Los iones $C^+$ y $A^-$ junto con sus capas de solvatación, así como las moléculas del disolvente se difunden a través de la membrana hasta que se establece el equilibrio electroqímico. De la condición de electro-

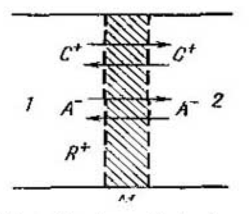


Fig. 43. Superficie de separación entre dos soluciones CA + RA (1) y CA (2), separadas por una membrana M semipermeable

neutralidad de las soluciones se deduce

$$c_+^{(1)} + c_R^{(1)} = c_-^{(1)},$$
$$c_+^{(2)} = c_-^{(2)} = c, \qquad (VI.53)$$

donde $c_+$, $c_-$ y $c_R$ son las concentraciones de los iones; los índices superiores designan las fases a las cuales pertenecen las concentraciones; $c$ es la concentración de equilibrio del electrólito en la fase 2. De este modo, durante el equilibrio en la solución 1 $c_-^{(1)} > c_+^{(1)}$ y $c_-^{(1)} \neq c_R^{(1)}$. El cumplimiento de estas condiciones significa que durante el equilibrio $c_-^{(1)} > c_-^{(2)}$ y $c_+^{(1)} < c_+^{(2)}$. La diferencia de las concentraciones conduce al surgimiento de la diferencia de potencial entre las fases 1 y 2, que se denomina *diferencia de potencial de membrana* o *de Donnan*.

La diferencia de potencial de membrana se puede fijar si se construye un circuito con dos electrodos iguales de comparación y con los potenciales de difusión eliminados en las superficies de separación entre las soluciones de los electrodos de referencia con las soluciones 1 y 2:

Ag | AgCl, KCl || solución 1 | M | solución 2 || KCl, AgCl | Ag

Para deducir la ecuación del potencial de membrana anotemos la condición de equilibrio electroquímico de la superficie de separación entre las soluciones 1 y 2

$$\bar{\mu}_+^{s1} = \bar{\mu}_+^{s2},$$
$$\bar{\mu}_-^{(s1)} = \bar{\mu}_-^{s2}, \qquad (VI.54)$$

donde $\bar{\mu}_+$ y $\bar{\mu}_-$ son los potenciales electroquímicos de los iones $C^+$ y $A^-$. Utilizando la expresión (VI.5) para el potencial electroquímico en lugar de (VI.54) obtenemos

$$\mu_+^{s1} + F\varphi^{s1} = \mu_+^{s2} + F\varphi^{s2}, \qquad (VI.55)$$
$$\mu_-^{s1} - F\varphi^{s1} = \mu_-^{s2} - F\varphi^{s2}, \qquad (VI.56)$$

donde $\varphi^{s1}$ y $\varphi^{s2}$ son los potenciales interiores de las fases 1 y 2. Sumando las ecuaciones (VI.55) y (VI.56) hallamos

$$\mu_+^{s1} + \mu_-^{s1} = \mu_+^{s2} + \mu_-^{s2}. \qquad (VI.57)$$

Por cuanto el potencial químico tipo de cada clase de iones en ambas fases es igual, de la ecuación (VI.57) se deduce

la siguiente condición de equilibrio de Donnan:

$$a_+^{(1)}a_-^{(1)}=a_+^{(2)}a_-^{(2)}, \tag{VI.58}$$

o

$$a_+^{(1)}/a_+^{(2)}=a_-^{(2)}/a_-^{(1)}, \tag{VI.59}$$

en la cual $a_+$ y $a_-$ son las actividades de los iones $C^+$ y $A^-$.

Se puede obtener la diferencia de potencial de membrana $E_D$ por las ecuaciones (VI.55) ó (VI.56) si $\mu_+$ se sustituye por $\mu_+^0+RT\ln a_+$ ó $\mu_-$ por $\mu_-^0+RT\ln a_-$:

$$E_D=\varphi^{s1}-\varphi^{s2}=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}}=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}}. \tag{VI.60}$$

En la ecuación (VI.60) entran las actividades de los componentes en condiciones de equilibrio, o sea, con el equilibrio de Donnan establecido.

Las magnitudes $a_+^{(1)}$ y $a_+^{(2)}$ ó $a_-^{(1)}$ y $a_-^{(2)}$ se pueden determinar utilizando la ecuación (VI.59) y las condiciones de electroneutralidad (VI.53). El cálculo se simplifica, si las soluciones están diluidas hasta tal punto que se puede utilizar las concentraciones en lugar de actividades y expresar la ecuación (VI.59) en forma

$$c_+^{(1)}/c_+^{(2)}=c_-^{(2)}/c_-^{(1)}. \tag{VI.61}$$

De las ecuaciones (VI.61) y (VI.53) se deduce

$$c_-^{(1)}=c^2/c_-^{(1)}+c_R, \tag{VI.62}$$

de donde

$$c_-^{(1)}=\frac{c_R+\sqrt{c_R^2+4c^2}}{2}. \tag{VI.63}$$

El índice «1» de $c_R$ está omitido ya que los iones $R^+$ están presentes sólo en la solución 1. Sustituyendo en la ecuación (VI.60) $a_-^{(1)}$ por $c_-^{(1)}$ y $a_-^{(2)}$ por $c_+^{(2)}$ tenemos

$$E_D=\frac{RT}{F}\ln\left[\frac{c_R}{2c}+\sqrt{\left(\frac{c_R}{2c}\right)^2+1}\right]. \tag{VI.64}$$

Si $c_R \gg c$, la ecuación (VI.64) se simplifica:

$$E_D\approx\frac{RT}{F}\ln\frac{c_R}{c}. \tag{VI.65}$$

## 7. Electrodos ionselectivos y enzimáticos

En los circuitos electroquímicos se utilizan como membranas diversos materiales. Veamos en primer lugar algunas propiedades de las membranas de vidrio.

Entre la pared de vidrio y la solución acuosa surge una diferencia de potencial que es la función de la concentración de los iones hidrógeno en la solución. Después de estudiar dicha propiedad de la membrana de vidrio F. Haber y Z. Clemensevich construían el *electrodo de vidrio* (fig. 44) que se utiliza ampliamente para determinar el pH de las soluciones. El tubo de vidrio tiene en uno de sus extremos una bolita de vidrio de paredes delgadas, en la cual se echa una solución tipo de un valor de pH determinado y en la solución se sumerge un electrodo metálico. Se suele emplear una solución 0,1 N de ácido clorhídrico y un electrodo de plata recubierto de una capa de cloruro de plata.

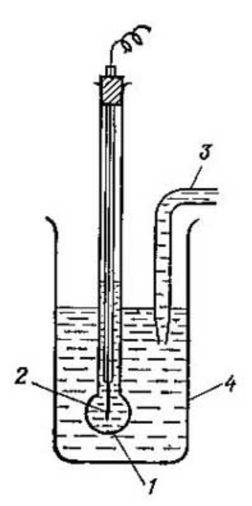


Fig. 44. Electrodo de vidrio:

1, bolita de vidrio con solución patrón; 2, alambre de plata; 3, puente que conduce al electrodo de referencia tipo; 4, recipiente con solución a investigar

El electrodo de vidrio se sumerge en la solución cuyo pH hay que determinar y se mide su potencial con respecto al electrodo de referencia de calomelanos. El esquema general del circuito electroquímico para determinar el pH con el electrodo de vidrio presenta la forma

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgCl},\ 0{,}1\ \mathrm{N\ HCl} \mid \text{vidrio}$$
$$\mid \text{sol. problema} \parallel \mathrm{KCl},\ \mathrm{Hg_2Cl_2} \mid \mathrm{Hg} \mid \mathrm{Pt}$$

Por cuanto la resistencia de la membrana de vidrio es grande, para medir la diferencia de potencial del circuito en estudio es indispensable emplear aparatos especiales: electrómetro o voltímetro catódico de corriente eléctrica continua con entrada de gran resistencia óhmica.

Si los pH no son demasiado grandes, la diferencia de

potencial del circuito con electrodo de vidrio es igual a

$$E_{vid} = E_{as} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \qquad (VI.66)$$

donde $a_1$ es la actividad de los iones hidrógeno en la solución interior; $a_2$, la actividad de los iones hidrógeno en la solución en investigación; $E_{as}$ es el potencial de asimetría. La magnitud $E_{as}$ es igual a la diferencia de potencial en los extremos del circuito, en el cual las soluciones dentro de la bolita de vidrio y fuera de ella son iguales:

Ag | AgCl, 0,1 N HCl | vidrio | 0,1 N HCl, AgCl | Ag

El potencial de asimetría está condicionado por la diferencia de las propiedades de las superficies interior y exterior de la bolita de vidrio. La magnitud del potencial de asimetría no supera varios milivoltios y depende de la composición del vidrio y de la metodología de elaboración de la bolita de vidrio. Si no se toma en cuenta en la primera aproximación el potencial de asimetría, se ve la semejanza de la ecuación (VI.66) con la del potencial de membrana (VI.60).

Como la actividad de los iones hidrógeno en la solución interior se mantiene constante, la ecuación (VI.66) se puede transformar en la forma

$$E_{vid} = E^0_{vid} + \frac{RT}{F} \ln a_2, \qquad (VI.67)$$

donde $E^0_{vid} = E_{as} - \frac{RT}{F} \ln a_1$ es el potencial tipo para el electrodo de vidrio dado que se determina calibrando el electrodo con soluciones cuyos valores de pH sean conocidos.

La ecuación (VI.67) es rigurosamente exacta para soluciones ácidas, neutras y alcalinas. Si los pH son grandes se observan alteraciones de la ecuación, cuyas magnitudes dependen del tipo de vidrio, de la naturaleza de los cationes de la solución y del pH del medio. Estas alteraciones se denominan error alcalino del electrodo de vidrio. En medios fuertemente ácidos se altera también la inclinación de dependencia $E_{vid}$ — pH de la prevista por la ecuación (VI.67). Mas este error ácido no depende de la naturaleza de aniones y cationes. El potencial del electrodo de vidrio no se altera en presencia de ningún sistema de oxidación-reducción, en soluciones de sales de metales pesados y nobles, de los llamados venenos electródicos (compuestos sulfurosos, de arsénico, etc.), de sustancias orgánicas. Se puede utilizar el electrodo de vidrio en soluciones coloreadas y turbias, en medios que no poseen acción amortiguadora,

en el entorno del punto de neutralización, siendo, además, la velocidad de establecimiento de $E_{vid}$ bastante alta. Los microelectrodos de vidrio permiten determinar el pH en pequeños volúmenes del líquido y son muy idóneos para medir el pH en objetos biológicos.

La teoría actual del electrodo de vidrio parte de la noción de que su potencial es un potencial de membrana que surge a consecuencia de las propiedades de intercambio iónico de vidrio. Sus cationes alcalinos, por ejemplo, los iones $Na^+$, se intercambian con los cationes de la solución, particularmente con los iones hidrógeno:

$$Na^+(\text{vidrio}) + H^+(\text{solución}) \rightleftharpoons H^+(\text{vidrio}) + Na^+(\text{solución}) \qquad (S)$$

La superficie de separación vidrio—solución resulta de este modo permeable sólo para los cationes. Se establece el equilibrio (S) a ambos lados de la membrana de vidrio y en él participan capas superficiales del vidrio, de un grosor relativamente pequeño. Proporcionan la conductancia del espacio entre esas capas los iones $Na^+$. Como en la parte interior la composición de la solución se mantiene constante, es también constante el potencial de membrana correspondiente. Por eso en adelante examinaremos el equilibrio (S) sólo en la parte exterior de la membrana.

El número de lugares de la superficie de vidrio, en los cuales se efectúa el intercambio conforme a la ecuación (S) es limitado y constante. Por eso se supone que la suma de las actividades de los iones $Na^+$ ($a'_{Na^+}$) y $H^+$ ($a'_{H^+}$) en el vidrio también es constante:

$$a'_{Na^+} + a'_{H^+} = a. \qquad (VI.68)$$

El equilibrio (S) puede caracterizarse por la constante de equilibrio:

$$K = (a'_{H^+} a_{Na^+})/(a_{H^+} a'_{Na^+}). \qquad (VI.69)$$

De las ecuaciones (VI.68) y (VI.69) se deduce:

$$a_{H^+}/a'_{H^+} = (a_{Na^+} + K a_{H^+})/Ka. \qquad (VI.70)$$

La sustitución de la relación $a_{H^+}/a'_{H^+}$ en la ecuación (VI.60) da:

$$E_{vid} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (K a_{H^+} + a_{Na^+}). \qquad (VI.71)$$

Esta ecuación (VI.71) la ha obtenido B. P. Nikolski. Si $K a_{H^+} \gg a_{Na^+}$, lo que se cumple en medios ácidos y neutros,

entonces

$$E_{vid} \approx \mathrm{const}_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \qquad (VI.72)$$

El electrodo de vidrio en tales condiciones es selectivo sólo con respecto a los iones hidrógeno. Si $a_{Na^+} \gg Ka_{H^+}$ (medios alcalinos):

$$E_{vid} \approx \mathrm{const}_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+}. \qquad (VI.73)$$

El electrodo de vidrio funciona como electrodo de sodio y su potencial no depende del pH. Se puede obtener la ecuación del error alcalino $\Delta E$ del electrodo de vidrio, restando la ecuación (VI.72) de la ecuación (VI.71)

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{Ka_{H^+} + a_{Na^+}}{Ka_{H^+}} \right). \qquad (VI.74)$$

De ésta se ve que el error alcalino crece al aumentar el $a_{Na^+}$ y el pH de la solución.

El electrodo de vidrio pertenece al grupo de numerosos *electrodos ionselectivos*, o sea, sensibles a un ion determinado. En medios ácidos y neutros posee alta selectividad para iones hidrógeno y en los alcalinos se hace selectivo con respecto a los cationes de metal alcalino. Según se elija la composición del vidrio se puede aumentar su función catiónica y crear un conjunto de electrodos de vidrio con sensibilidad catiónica (B. P. Nikolski, M. M. Shults, J. Eisenmann), mediante los cuales se determinan la actividad de los iones $Na^+$, $K^+$, $Ag^+$, $NH_4^+$, $Tl^+$, $Li^+$, $Cs^+$ e incluso de los cationes orgánicos.

Actualmente existe un gran número de electrodos ionselectivos. Como membranas en los mismos se utilizan distintos intercambiadores de iones sólidos y líquidos, monocristales de sales, membranas heterogéneas (de precipitación). Para dar a estas membranas la resistencia mecánica necesaria se utilizan materiales ligadores inertes, cuyo papel consiste en formar la matriz para fijar las partículas de la sustancia de intercambio iónico. Además de los mencionados, mediante electrodos ionselectivos se pueden determinar los iones $Ca^{2+}$, ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$), $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $La^{3+}$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $S^{2-}$, $F^-$, $ClO_4^-$, $NO_3^-$, etc.

Todos los electrodos ionselectivos se basan en el principio de semipermeabilidad de las membranas. Así, en el

electrodo ionselectivo de calcio se utiliza una membrana líquida que contiene una solución 0,1 M de la sal cálcica del ácido didecilfosfórico en dioctilfenilfosfonato. Se eligen ésteres del ácido fosfórico, porque los iones fosfatos y polifosfatos forman con los iones calcio complejos estables. De este modo, la membrana resulta permeable preferentemente para los iones $Ca^{2+}$. En el electrodo ionselectivo fluoruro se utiliza una membrana de monocristal de fluoruro de lantano que, a temperatura ambiente, posee una conductancia puramente por fluoruros. Un interés particular lo despiertan los electrodos ionselectivos cuyo funcionamiento se basa en la ligación de los cationes por moléculas macrocíclicas neutras, por ejemplo, las de antibióticos (valinomicina) o poliésteres. El empleo de electrodos ionselectivos no permite determinar las actividades de iones aislados, ya que en cada caso es indispensable componer un circuito de electrodo ionselectivo y de cierto electrodo de referencia y determinar la f.e.m. de este circuito. Por eso, por ejemplo, el pH de la solución en realidad caracteriza la actividad media de los iones del ácido correspondiente.

Los últimos años, gracias a la utilización de fermentos, se ha logrado ampliar considerablemente las funciones de los electrodos ionselectivos y extenderlos a los análisis clínicos rápidos para hallar glucosa, urea, aminoácidos y otros metabolitos. Tales electrodos se llaman *electrodos enzimáticos* o *sensores electroquímicos*. Resulta posible construir electrodos con propiedades mencionadas gracias a que una serie de fermentos posee alta especificación, o sea, la propiedad de catalizar las transformaciones de una sóla sustancia de muchos centenares e incluso miles de sustancias de naturaleza química semejante. Si, por ejemplo, el fermento cataliza la reacción en el transcurso de la cual varía el pH del medio, un electrodo con pH-sensibilidad recubierto de una película de gel o polimero, que contenga ese fermento, permitirá realizar la determinación cuantitativa sólo de la sustancia que se transforme bajo la acción del fermento dado. De la urea en presencia del fermento ureasa se forman iones $NH_4^+$. Si el electrodo ionselectivo, sensible a esos iones se cubre con una película que contiene ureasa, se podrá determinar cuantitativamente la urea. Los electrodos enzimáticos son un ejemplo de la creciente utilización práctica de los fermentos en la ciencia y la técnica.

## 8. Membranas biológicas y bioelectroquímica

Las membranas semipermeables y, por consiguiente, los fenómenos de membrana gozan de extraordinaria extensión en la naturaleza. Por ejemplo, membranas celulares o de plasma separan del medio ambiente la parte interior de cualquier célula viva. Las composiciones de las soluciones intra y extracelulares son distintas y las propias membranas poseen permeabilidad selectiva. Las regularidades electroquímicas son base para el transporte de las sustancias a través de las membranas. Esto nos indica la importancia del enfoque electroquímico de la investigación de seres biológicos. El estudio de las regularidades electroquímicas del funcionamiento de sistemas vivos y sus model os constituye el objeto de la bioelectroquímica. Esta tendencia de la electroquímica se desarrolla intensamente en la actualidad. Una de las partes de la bioelectroquímica se vincula con el estudio de las membranas y de su papel en los sistemas biológicos.

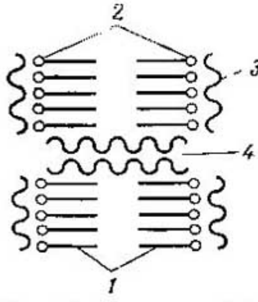


Fig. 45. Esquema de la membrana celular

La fig. 45 muestra la estructura de una membrana celular. Está formada por una doble capa de lípidos 1, cuyos grupos polares 2 se orientan hacia fuera (los lípidos son macromoléculas formadas por moléculas de ácidos grasos). En superficies exteriores de la membrana está adsorbida la capa primaria 3 de moléculas albuminoideas, cuya interacción proporciona a la membrana estabilidad mecánica y resistencia. Las membranas están atravesadas por canales lipoproteínicos especiales (complejo de lípidos y proteinas) 4, por medio de los cuales, probablemente, se realiza el transporte iónico selectivo. La solución dentro de la célula contiene concentración de iones $K^+$ relativamente altas y concentraciones de $Na^+$ y $Cl^-$ relativamente bajas. El déficit de aniones inorgánicos indispensable para el mantenimiento de la electroneutralidad, lo cubren aniones orgánicos, probablemente, de aminoácidos. Los experimentos con isótopo de potasio han descubierto que los iones intracelulares $K^+$ son capaces para un intercambio

prácticamente total. El medio que rodea la célula está enriquecido de iones $Na^+$.

La diferencia de potencial en la membrana celular depende de la diferencia de las concentraciones de iones en la parte interior de la célula y en el medio que la rodea, y también de la permeabilidad de la membrana. Los potenciales de membrana de las fibras nerviosas y musculares en estado de reposo son de 60—95 mV. Formalmente el potencial de membrana se supedita a la ecuación

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{K^+})_i}{(a_{K^+})_0}, \qquad \text{(VI.75)}$$

donde $(a_{K^+})_i$ y $(a_{K^+})_0$ son las actividades de los iones $K^+$ dentro y fuera de la célula. Por el método de indicadores radioactivos se ha establecido que la membrana es en realidad permeable para iones $Na^+$ y algunos otros.

Cuando un irritante actúa sobre una fibra nerviosa o muscular el potencial de membrana se altera en lugar irritado. Esta alteración se va propagando a lo largo de la fibra con una velocidad aproximadamente constante. En el primer momento de la excitación se eleva bruscamente la permeabilidad de la membrana para iones $Na^+$ cuyo flujo se lanza al interior de la célula. Luego, surge la corriente de iones $K^+$ dirigida hacia el medio exterior. La onda que se propaga a lo largo de la fibra se llama onda del potencial de acción. El esquema de la propagación del impulso nervioso puede simularse sobre la base de algunos sistemas electroquímicos, y el propio fenómeno se puede describir especulativamente si se prefijan capacidad eléctrica, resistencia al escape de la membrana, forma de impulso nervioso y se considera como propagación la señal eléctrica en un cable de determinados parámetros.

Las membranas también juegan un importante papel en el mecanismo de liberación y consumo de energía en los organismos vivos. Distintos tipos de células vivas reciben energía del medio ambiente en diferentes formas, pero su acumulación y utilización se realiza en forma de trifosfato de adenosina (TFA). Al transportar la energía TFA se transforma en difosfato de adenosina (DFA) el cual a su vez, mercéd a diversos tipos de energía, adiciona un grupo fosfático y se transforma en TFA. El proceso de formación del TFA se denomina fosforilación. Este proceso en los organismos de animales y del ser humano está conjugado

con el proceso de respiración. En las células animales TFA se genera por componentes especiales de las células—mitocondrias—, una especie de «centrales energéticas» sui géneris, que aportan la energía indispensable para el funcionamiento de las células. La mitocondria está envuelta por dos membranas: interior y exterior. En la primera, que contiene complejos de fermentos, se efectúa la transformación de la energía de enlaces químicos en el potencial de membrana. En este caso juegan un papel importante la permeabilidad y la conductancia electrónica de las membranas.

El estudio de los fenómenos de membrana en los organismos vivos es un problema experimental extremadamente complejo. En 1962 P. Müller y sus colaboradores elaboraron

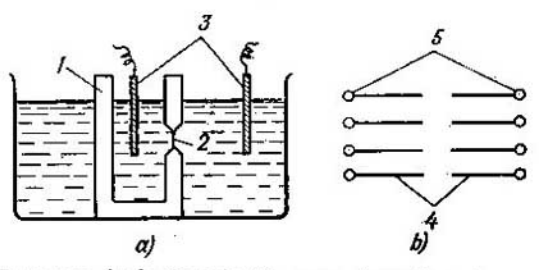



Fig. 46. Esquema de la instalación para investigar las propiedades electroquímicas de las capas dobles de lípidos (*a*) y estructura de la capa doble de lípidos (*b*):

*1*, recipiente de teflón; *2*, orificio sobre el cual se forma la membrana de lípido; *3*, electrodos; *4*, núcleo hidrocarbonado de capa doble; *5*, grupos polares de las moléculas fosfolípidas

la metodología para preparar membranas fosfolípidas biomoleculares, con lo que se obtuvo la posibilidad de investigación simulada del transporte iónico a través de las membranas. Para preparar una membrana artificial una gota de extracto de lípidos cerebrales en hidrocarburos se coloca en el orificio del vaso de teflón (fig. 46, *a*). Las membranas artificiales poseen una estructura más sencilla, que las naturales (véanse las fig. 45 y 46, *b*), pero se aproximan a éstas en tales parámetros, como el grosor, la capacidad eléctrica, la tensión interfacial, la permeabilidad para el agua y algunos compuestos orgánicos. Pero la resistencia eléctrica de las membranas artificiales es de 4—5 órdenes mayor. La conductancia de las membranas aumenta añadiendo ionoforos: ácidos liposolubles (2,4-dinitrofenol, dicu-

marol, pentaclorofenol, etc.) o polipéptidos (valinomicina, gramicidina A, B y C, alameticina, etc.). La membrana modificada con valinomicina tiene una resistencia de orden $10^2\ \Omega/cm^2$, y su permeabilidad respecto a $K^+$ es ~400 veces mayor que respecto a $Na^+$. Sobre modelos modificados se ha estudiado el mecanismo de permeabilidad selectiva de las membranas. En determinadas condiciones si se añaden componentes albuminoideos, la membrana artificial permite simular también la propiedad de excitación.

Existen unos cuantos mecanismos de transporte iónico. Conforme al mecanismo de transportadores móviles el ionoforo $T^-$ que provoca la conductancia selectiva de la membrana, forma en la superficie de ésta un complejo con el ion $C^+$: $C^+ + T^- \rightleftarrows [CT]$. Este complejo neutro se difunde hacia la parte opuesta de la membrana y disocia de modo que $C^+$ pasa a la fase acuosa, y $T^-$ bajo la acción del campo eléctrico retrocede:

$$C^+ \rightarrow \left| \begin{array}{ccc} T^- & \leftarrow & T^- \\ \downarrow & & \uparrow \\ CT & \rightarrow & CT \end{array} \right| \rightarrow C^+$$

Se puede transportar el ion por un transportador ordinario o por un conjunto de transportadores (esquema de transporte conjunto). Otro modelo —el de transportador en estafeta— presupone que los transportadores son inmóviles y forman cadenas, situadas transversalmente a la membrana y que los cationes atraviesan la membrana a lo largo de esas cadenas saltando de un transportador $T^-$ a otro. Ambos modelos conducen a la dependencia campaniforme entre la conductancia de las membranas, siendo la corriente eléctrica continua, y la concentración de iones. Sin embargo si el contenido de $C^+$ en la solución es pequeño y las concentraciones de $T^-$ en membranas son grandes, su conductancia, según la corriente alterna de alta frecuencia, es baja para el mecanismo en estafeta y alta para el de transportadores móviles.

También se ha propuesto el modelo de tal variable constante dieléctrica conforme al cual los ionoforos, disolviéndose en la membrana, aumentan su constante dieléctrica con lo que se eleva la solubilidad de los iones en la membrana y, por consiguiente, su conductancia. El transporte de los iones también es posible a cuenta de una reacción de oxidación-reducción en la superficie de separación lípido—agua: $B^- \rightleftarrows B + \bar{e}$. Esta reacción se acompaña de la

inyección de electrones en la membrana. El esquema de transporte es diferente dependiendo de que sea o no soluble la partícula B en la fase lípida:

$$B^- \rightarrow \left| \begin{array}{c} B \rightarrow B \\ \bar{e} \rightarrow \bar{e} \end{array} \right| \rightarrow B^-$$

$$\begin{array}{r} B^- \rightarrow \\ B \rightarrow \end{array} \left| \; \bar{e} \rightarrow \bar{e} \; \right| \begin{array}{l} \leftarrow B \\ \rightarrow B^- \end{array}$$

Este mecanismo se realiza al estudiar las propiedades de las membranas en el sistema yodo—yoduro.

Un rumbo importante de las investigaciones bioelectroquímicas es el estudio de las propiedades de las membranas con sistemas enzimáticos incrustados. Así, se han emprendido las tentativas de incrustar en las membranas fosfolípidas de doble capa los componentes de sistemas enzimáticos presentes en la membrana interior de las mitocondrias (nicotinamida—adenina—dinucleotida (NADH)—flavinmononucleotida y coenzima $Q_6$) y también de clorofila. En tales membranas, si hay en la solución acuosa sistemas de oxidación-reducción, se genera potencial de membrana producido por las reacciones de oxidación—reducción en la superficie de separación membrana—electrólito. En determinadas condiciones las membranas resultan permeables para electrones o protones. Estos experimentos son importantes para comprender el mecanismo de transformación de energía y de trasporte de los electrones en organismos vivos.

Los ejemplos examinados no abarcan toda la diversidad de orientaciones actuales de la bioelectroquímica, pero sí muestran claramente el papel de los fenómenos electroquímicos en la naturaleza elemental de los procesos biológicos fundamentales.

## *Capítulo VII*

# LA CAPA ELÉCTRICA DOBLE Y LOS FENÓMENOS DE ADSORCIÓN EN LA SUPERFICIE DE SEPARACIÓN ELECTRODO-SOLUCIÓN

## 1. Relación entre los fenómenos eléctricos y de adsorción en la superficie de separación interfacial

La transición del electrón del metal a una partícula situada en el seno de la solución o el proceso inverso —la transición del electrón desde la partícula hacia el electrodo— transcurre en la superficie de separación interfacial y depende de cómo esté constituida esa superficie de separación. Por eso el conocimiento de la estructura de la superficie de separación entre el electrodo y la solución tiene gran importancia en el estudio de la cinética y del mecanismo de las reacciones electroquímicas.

Examinemos dos fenómenos fundamentales vinculados con la formación de la superficie de separación interfacial. El primero es que a consecuencia del estado energéticamente desigual de las partículas sobre la superficie y dentro de la solución su concentración de equilibrio varía a medida que se van aproximando a la superficie de separación interfacial. Este fenómeno ha sido denominado por adsorción. Si la concentración de las partículas aumenta al acercarse a la superficie la adsorción se llama positiva (véase la curva *1* de la fig. 47). La adsorción positiva puede estar condicionada por el «empuje» de las partículas desde el seno de la solución hacia su superficie. Así se comportan en soluciones acuosas, los compuestos orgánicos hidrófobos los cuales destruyen los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua en el seno de la solución. La energía que se gana a costa de la reconstrucción de esos enlaces al desplazarse las moléculas orgánicas a la superficie es precisamente la causa de su «empuje» desde el seno de la solución. Otra posible causa de adsorción positiva es la interacción atrayente entre la superficie del electrodo y las partículas de la solución. Esta interacción puede ser puramente electrostática (por ejemplo, los cationes se atraen por la superficie de metal cargada negativamente) o específica, condicionada por las fuerzas

más complejas (por ejemplo, covalentes) de interacción de la superficie del metal con partículas adsorbidas.

Si la concentración de las partículas disminuye al acercarse a la superficie, la adsorción se denomina negativa (véase la curva *2* de la fig. 47). La adsorción negativa puede producirse bien por el arrastre de partículas fuertemente solvatadas desde la superficie al seno de la solución o por repulsión de los iones de la superficie con el mismo signo del electrodo. El primer efecto conduce a sensible adsorción negativa sólo en soluciones concentradas (>1 mol/l), mientras que la repulsión de iones de la superficie con el mismo signo del electrodo produce adsorción negativa considerable incluso en soluciones diluidas.

Para la descripción cuantitativa de la adsorción en la superficie de separación interfacial se emplea la ecuación de Gibbs:

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i \, d\mu_i, \qquad \text{(VII.1)}$$

donde $\sigma$ es el trabajo superficial reversible, o sea, el que hay que realizar en condiciones de equilibrio para que aumente la superficie de separación interfacial en unidad de área, $J/m^2$ (N/m); $\Gamma_i$ es el exceso superficial (adsorción) del *i*-ésimo componente, $mol/m^2$; $\mu_i$ es el potencial químico del *i*-ésimo componente. La magnitud $\Gamma_i$ se puede determinar como la cantidad del componente dado *i* que hay que introducir en el sistema (o, al contrario, extraerla, si $\Gamma_i < 0$) para que al aumentar la superficie de separación en unidad la composición de las fases volumétricas permanezca invariable.

Si el sistema está formado por dos componentes, por ejemplo de alguna sustancia orgánica y de agua, entonces la ecuación (VII.1) toma la forma

$$d\sigma = -\Gamma_{org} \, d\mu_{org} - \Gamma_a \, d\mu_a. \qquad \text{(VII.2)}$$

De la ecuación (VII.2) se deduce, que

$$\frac{d\sigma}{d\mu_{org}} = -\Gamma_{org} - \Gamma_a \frac{d\mu_a}{d\mu_{org}} = -\left(\Gamma_{org} - \Gamma_a \frac{N_{org}}{N_a}\right), \qquad \text{(VII.3)}$$

donde $N_{org}$ y $N_a$ son fracciones molares de la sustancia orgánica y del agua. La segunda igualdad en la ecuación (VII.3) surge de la correlación de Gibbs—Duhem, que para el sistema de dos componentes estudiado tiene la forma

$$N_{org} \, d\mu_{org} + N_a \, d\mu_a = 0.$$

Se puede determinar experimentalmente sólo el *exceso superficial relativo*

$$\Gamma_{org}^{(a)} = \Gamma_{org} - \Gamma_a \frac{N_{org}}{N_a}, \qquad \text{(VII.4)}$$

y es imposible medir los excesos superficiales absolutos*. Sin embargo, si la solución está diluida hasta tal punto que $N_{org} \ll N_a$, entonces, como se deduce de la ecuación (VII.4) $\Gamma_{org}^{(a)} \approx \Gamma_{org}$. En estas condiciones el exceso superficial puede ser interpretado como el área $s_1$ sombreada en la

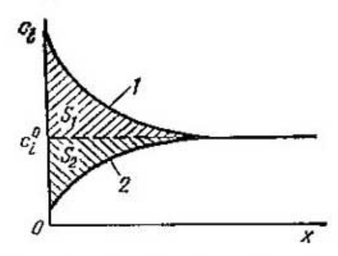



Fig. 47. Dependencia entre la concentración del $i$-ésimo componente y la distancia a la superficie de separación interfacial durante las adsorciones positiva (*1*) y negativa (*2*)

Fig. 48. Dependencia entre la concentración de un compuesto orgánico y la distancia a la superficie de separación interfacial durante la adsorción de una sola capa

fig. 47. En condiciones análogas la magnitud absoluta de la adsorción negativa puede interpretarse como el área sombreada $s_2$ en la fig. 47.

Se deben distinguir las nociones de adsorción $\Gamma_i$ (de exceso superficial) y de concentración superficial $A_i$, o sea,

---

*) Esto matemáticamente está condicionado por el hecho de que la correlación (VII.3) es una ecuación con dos incógnitas $\Gamma_{org}$ y $\Gamma_a$ y un número infinitamente grande de combinaciones de $\Gamma_{org}$ y $\Gamma_a$ puede satisfacer la magnitud experimental $d\sigma/d\mu_{org}$. Desde el punto de vista físico, la indeterminación de las magnitudes $\Gamma_{org}$ y $\Gamma_a$ está condicionada por que se puede asegurar la constancia de la composición de las fases volumétricas al aumentar las superficies de separación en unidad introduciendo diferentes cantidades de sustancia orgánica, siempre que al mismo tiempo se agregue una cantidad correspondiente de agua. Pero si no se introduce ésta, la cantidad de sustancia orgánica indispensable para mantener la constancia de la composición de la solución al aumentar la superficie de separación en unidad será igual al exceso superficial relativo $\Gamma_{org}^{(a)}$.

de la cantidad del $i$-ésimo componente dado que está relacionado directamente con la unidad de la superficie del electrodo. Ambas magnitudes $\Gamma_i$ y $A_i$ poseen la misma dimensión (mol/m$^2$), pero la concentración superficial es una magnitud siempre positiva, mientras que el exceso superficial puede ser una magnitud tanto positiva como negativa. Para calcular la concentración superficial a partir del valor experimental del exceso superficial, es indispensable elegir un modelo que describa la distribución de la concentración de este componente en función de la distancia hacia el electrodo. Generalmente se supone que la distribución de los iones obedece a la fórmula de Boltzmann

$$c_i = c_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \psi_x}{RT}\right), \qquad \text{(VII.5)}$$

donde $c_{i0}$ es la concentración del $i$-ésimo ion en el seno de la solución; $z_i$, la carga del mismo ion teniendo en cuenta su signo; $\psi_x$, el potencial a distancia $x$ desde la superficie del electrodo, calculado a partir de un punto en el seno de la solución. Para la mayoría de las sustancias orgánicas con buena aproximación se suele tomar la variación escalonada de la concentración cerca de la superficie del electrodo (fig. 48) para la cual todo el exceso superficial está localizado en los límites de una capa monomolecular de grosor $d$. Como se deduce de la fig. 48, durante tal distribución la magnitud de la adsorción es prácticamente igual a la concentración superficial $\Gamma_{org} \approx A_{org}$.

De este modo la adsorción (el exceso superficial) caracteriza la variación de la composición de la capa superficial en comparación con cierto sistema ideal, en el cual la concentración de todos los componentes no varía hasta la misma superficie de separación interfacial. Se aproxima a las propiedades de tal sistema ideal la superficie de separación entre el electrodo, sobre cuya superficie no haya cargas libres ($q = 0$), y la solución diluida de electrólito, cuyos iones no se «exprimen» de la solución y no revelan interacción específica con el metal del electrodo. Puede servir de ejemplo un electrodo de mercurio para $q = 0$ en solución acuosa de NaF. Tales sistemas son idóneos como sistemas de comparación para las características cuantitativa y cualitativa de los fenómenos de adsorción.

El potencial electródico con el cual en la superficie del electrodo no hay cargas libres ($q = 0$) se denomina *potencial*

*de la carga nula* $E_{q=0}$. La noción del potencial de la carga nula como una característica electroquímica importante del electrodo ha sido introducida por A. N. Frumkin (1927).

El fenómeno de adsorción en la superficie de separación interfacial está estrechamente relacionado con otro fenómeno —la separación espacial de las cargas y la variación del potencial galvánico determinada por esta separación. Veamos la relación entre estos fenómenos en un electrodo de mercurio en solución acuosa de NaF. Con un electrodo

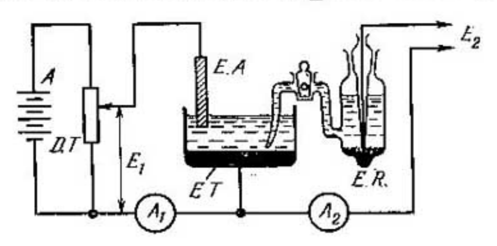



Fig. 49. Esquema de la célula electroquímica de tres electrodos: *A*, acumulador; D.T., divisor de tensión; $E_1$, tensión en el circuito polarizante; E.A., electrodo auxiliar; E.T., electrodo de trabajo; E.R., electrodo de referencia; $E_2$, tensión en el circuito de medición; $A_1$ y $A_2$, miliamperímetros.

auxiliar y una fuente exterior de corriente (fig. 49) se puede variar en amplios límites la diferencia de potencial $E_1$ en los extremos del circuito y, por consiguiente, el potencial galvánico $\Delta_s^{Hg}\varphi$ en la superficie de separación solución-mercurio. Mas en este caso se efectúa la variación simultánea del potencial galvánico del electrodo auxiliar $\Delta_s^{e.a.}\varphi$ y surge también la caída óhmica del potencial en el seno de la solución, así que $\delta E_1 \neq \delta(\Delta_s^{Hg}\varphi)$. Para medir la variación de potencial galvánico en el electrodo en estudio (en el ejemplo dado, de mercurio) se introduce en el sistema el tercer electrodo, el de referencia, y se mide, por el método de compensación o con un voltímetro de gran resistencia óhmica, la diferencia de potencial $E_2$ entre dicho electrodo y él que se investiga. En este caso la corriente eléctrica en el circuito del electrodo de referencia es prácticamente igual a cero (lo que se controla con un galvanómetro sensible $A_2$). Por consiguiente, la diferencia de potencial $E_2$ no contiene caída óhmica de la tensión y consta de tres potenciales galvánicos en las superficies de separación;

electrodo de referencia—solución, solución—mercurio y mercurio—metal del electrodo de referencia. Al cambiar la posición del divisor de tensión en la fuente exterior de corriente eléctrica, de los tres potenciales galvánicos varía sólo $\Delta_s^{Hg}\varphi$ y, por lo tanto, $\delta E_2 = \delta\,(\Delta_s^{Hg}\varphi)$. De este modo, mediante una célula de tres electrodos se puede medir la variación del potencial galvánico aislado, aunque su valor absoluto no sea accesible para la determinación experimental.

Supongamos que el valor inicial del potencial galvánico $\Delta_s^{Hg}\varphi$ correspondió a la superficie no cargada del mercurio en la solución NaF — $(\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}$. La magnitud $(\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}$ contiene dos sumandos: el potencial superficial del metal $\chi^{Hg(s)}$, modificado por el contacto con la solución, y el potencial superficial de la solución $\chi^{s(Hg)}$ también modificado por el contacto con el metal. De este modo

$$(\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0} = -\chi_{q=0}^{s(Hg)} + \chi_{q=0}^{(Hg(s)}. \qquad \text{(VII.6)}$$

Supongamos luego que con una fuente exterior de corriente eléctrica el potencial del electrodo de mercurio se desplaza hacia la región de cargas negativas de la superficie. Es este caso hacia la superficie del mercurio se atraen iones $Na^+$ y se repelan de ella iones $F^-$, de manera que la distribución de la concentración de cationes y aniones en función de la distancia hasta la superficie del electrodo se puede representar respectivamente por las curvas *1* y *2* de la fig. 47 y, por consiguiente, $\Gamma_+ > 0$ y $\Gamma_- < 0$. Por la condición de electroneutralidad

$$q = -F\Gamma_+ + F\Gamma_-, \qquad \text{(VII.7)}$$

donde $q$ es la carga del electrodo que corresponde a la unidad del área; $F$, el número de Faraday.

De este modo, en la superficie de separación electrodo—solución como resultado de la adsorción electrostática de los iones surge un microcondensador original —*una capa eléctrica doble* que produce la diferencia de potencial $\Delta\varphi$. Por consiguiente, la magnitud del potencial galvánico $\Delta_{(s)}^{Hg}\varphi$ en estas condiciones contiene tres sumandos:

$$(\Delta_s^{Hg}\varphi)_q = -\chi_q^{s(Hg)} + \chi_q^{Hg(s)} + \Delta\varphi. \qquad \text{(VII.8)}$$

Si se supone que los saltos superficiales del potencial del metal y de la solución cambian relativamente poco al variar

la carga del electrodo, o sea, $\chi_q^{s(Hg)} \approx \chi_{q=0}^{s(Hg)}$ y $\chi_q^{Hg(s)} \approx \approx \chi_{q=0}^{Hg(s)}$, la variación del potencial galvánico $\varphi_0$ registrada experimentalmente durante la transición de $q = 0$ en la solución de NaF a $q \neq 0$ en la primera aproximación caracterizará el salto del potencial en la capa eléctrica doble:

$$\varphi_0 = (E_2)_q - (E_2)_{q=0} = (\Delta_s^{Hg}\varphi)_q - (\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0} \cong \Delta\varphi. \quad \text{(VII.9)}$$

En el caso examinado la aparición de la capa eléctrica doble se determina por la adsorción electrostática de los iones. Ahora supongamos que se sustituye en la célula (fig. 49) la solución de NaF por la de NaI y la tensión de la fuente exterior de la corriente eléctrica se elige de tal modo que la carga de la superficie de mercurio sea de nuevo igual a cero. Resulta que $(E_2)_{q=0}^{NaI} \neq (E_2)_{q=0}^{NaF}$ y, por consiguiente, $(\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaI} \neq (\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaF}$. En este ejemplo la variación del potencial galvánico en comparación con $(\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaF}$ se condiciona por la adsorción específica de los aniones $I^-$ en la superficie no cargada del mercurio. Debido a la condición de electroneutralidad (VII.7) cuando $q = 0$, $\Gamma_+ = \Gamma_-$ pero la adsorción de los cationes se produce por atracción electrostática hacia los aniones de iodo adsorbidos específicamente y los centros de estos cationes se hallan situados más lejos de la superficie del electrodo. De este modo, de nuevo surge una capa eléctrica doble y la magnitud experimental

$$\varphi_0 = (E_2)_{q=0}^{NaI} - (E_2)_{q=0}^{NaF} = (\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaI} - (\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaF} \approx \Delta\varphi$$

caracteriza la diferencia de potencial por ella creada. La magnitud $\varphi_0$ a veces se denomina potencial reducido (L. I. Antropov).

Supongamos, finalmente, que en la célula (fig. 49) se vierte una solución de NaF con pequeña adición de un compuesto orgánico polar que se adsorbe en la superficie del electrodo de mercurio (por ejemplo, n-$C_5H_{11}OH$). En este caso $(E_2)_{q=0}^{NaF+org} \neq (E_2)_{q=0}^{NaF}$. La variación del potencial galvánico $\varphi_0 = (\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaF+org} - (\Delta_s^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaF}$ está aquí determinada por la adsorción orientada de los dipolos de la sustancia orgánica, durante la cual los extremos positivos de los dipolos forman un revestimiento de la capa eléctrica doble, y sus extremos negativos, otro. Si los extremos positivos de los dipolos están orientados hacia el lado del electrodo, $\varphi_0 > 0$, y si lo están hacia el de la solución, $\varphi_0 < 0$.

De los ejemplos examinados se deduce que la formación de la capa eléctrica doble siempre está estrechamente relacionada con la adsorción en la superficie de separación electrodo—solución de iones y moléculas polares. Para estudiar la estructura de la capa eléctrica doble, además de los datos de adsorción, es indispensable conocer los potenciales reducidos $\varphi_0$ y las cargas $q$ de la superficie del electrodo. Basándose en estos datos se construye luego el modelo de la capa doble que describe la distribución de las partículas cargadas y del potencial en función de la distancia hasta la superficie del electrodo: ésos son los datos que se utilizan en la teoría de la cinética electroquímica.

Actualmente se han elaborado muy diversos métodos para investigar la capa eléctrica doble basados en el estudio de las diferentes propiedades de las superficies de separación interfaciales cargadas (mecánicas, eléctricas, ópticas). Consideremos los fundamentos sólo de tres métodos experimentales, mediante los cuales se han obtenido los más importantes datos referentes a la estructura de la capa eléctrica doble.

## 2. Método de adsorción para estudiar la capa eléctrica doble

Este método, propuesto en los años 30 por A. N. Frumkin y sus colaboradores, es el más directo para estudiar la estructura de la capa doble. Examinemos la esencia del método de adsorción en el caso de un electrodo de plata, sumergido en solución que contenga la sal $AgNO_3$ y gran exceso de $KNO_3$. Supongamos que al establecerse el equilibrio electroquímico los iones $Ag^+$ se depositan de la solución hacia el metal, cargándolo positivamente, y que hacia la superficie del electrodo se atraen los aniones $NO_3^-$ como resultado de la interacción electrostática. En estas condiciones la disminución de la concentración de la sal $AgNO_3$ determina carga positiva del electrodo y exceso superficial de aniones. Pero si la concentración de $AgNO_3$ es tan baja que al establecerse el equilibrio electroquímico los iones $Ag^+$ pasan, al contrario, desde el metal a la solución, el electrodo se cargará negativamente. Los cationes $Ag^+$ son expulsados de la capa doble por los cationes $K^+$ presentes en gran exceso, y el aumento de su concentración volumétrica caracteriza la magnitud absoluta de la carga negativa del electrodo. De este modo, preparando soluciones de $AgNO_3$

de distinta concentración, conforme a la ecuación de Nernst (VI.13) se puede variar el potencial del electrodo $E$, y por la variación de la concentración de los iones $Ag^+$, producida al establecerse el equilibrio electroquímico, se puede determinar la carga de la superficie $q$. La intersección de curva $q$, $E$ con el eje de abscisas determina la posición del potencial de la carga nula $E_{q=0}$, después de lo cual las magnitudes $q$ se pueden relacionar con los correspondientes potenciales reducidos $\varphi_0 = E - E_{q=0}$. Se puede calcular luego por la inclinación la curva $q$, $E$ la capacidad de la capa eléctrica doble:

$$C = dq/dE. \qquad \text{(VII.10)}$$

Sin embargo, la realización práctica del método de adsorción no es siempre posible, como lo muestra el cálculo aproximado siguiente. Supongamos que $\varphi_0 = 1$ V y $C \approx \approx \text{const} = 0{,}2$ F/m². Por consiguiente, para la carga del electrodo conforme a la fórmula

$$q = \int_{E_{q=0}}^{E} C\,dE \qquad \text{(VII.11)}$$

obtendremos $q \cong C\varphi_0 = 0{,}2$ C/m². Si la superficie del electrodo $s = 5$ cm² $= 5 \cdot 10^{-4}$ m², la cantidad de sustancia, que participa en la formación de la capa doble, es igual a

$$\Delta n = \frac{qs}{F} \approx \frac{0{,}2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{10^5} = 10^{-9} \text{ equiv.g.}$$

Por los métodos analíticos usuales no se logra determinar la disminución de tal cantidad de sustancia en la solución, y como resultado de esto, el método de adsorción no es aplicable para investigar la capa eléctrica doble sobre electrodos lisos.

Para aplicar prácticamente el método de adsorción es indispensable utilizar electrodos con superficie altamente desarrollada. Tales electrodos se preparan con metales del grupo del platino. Por electrólisis por ejemplo, precipitando platino sobre platino, se puede confeccionar un electrodo, cuya superficie real supere $10^3$—$10^4$ veces su superficie visible. La superficie visible del electrodo también se puede aumentar 10—100 veces, si se emplea como base laminilla o red, en rollo compacto. Así, se puede lograr que la cantidad de iones que participan en la formación

do la capa doble se eleve aproximadamente $10^5$ veces y si $q = 0,2\ C/m^2$ será $10^{-4}$ equiv.g. Tal cantidad de iones la contienen 10 ml de la solución 0,1 N. Su disminución en la solución puede registrarse por métodos analíticos corrientes, por ejemplo, por simple titulación. En la fig. 50

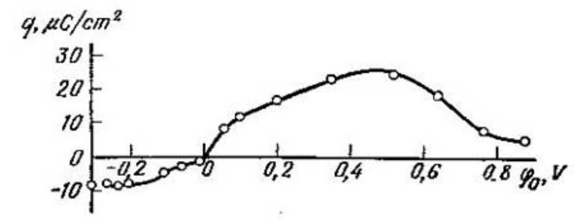



Fig. 50. Dependencia entre la carga de la capa doble sobre el electrodo de platino platinado y su potencial en la solución 0,01 N $H_2SO_4$ + + 1 N $Na_2SO_4$, obtenida por el método de adsorción

se da la curva de la carga de un electrodo de platino platinado en función de su potencial en la solución $10^{-2}$ N $H_2SO_4$ +

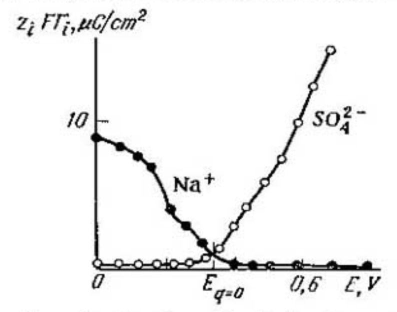



Fig. 51. Dependencia entre la adsorción de los iones $Na^+$ y $SO_4^{2-}$ y el potencial del electrodo de platino platinado en la solución $10^{-3}$ N $H_2SO_4$ + $3 \cdot 10^{-3}$ N $Na_2SO_4$ conforme a los datos del método radioquímico de adsorción

+ 1N $Na_2SO_4$. Esta curva fue obtenida por el método de adsorción. En este sistema en la superficie de separación electrodo-solución se establece el equilibrio

$$H_3O^+ + \bar{e}\,(Pt) \rightleftharpoons H_{ads} + H_2O$$

y la formación de la capa eléctrica doble está relacionada con la variación de la concentración de los iones hidrógeno.

Se pueden utilizar isótopos radioactivos para registrar las variaciones de concentración en la superficie del electrodo o en el seno de la solución. La fig. 51 presenta las curvas de la dependencia entre los excesos superficiales de iones $Na^+$ y $SO_4^{2-}$ y el potencial del electrodo de platino platinado en una solución $10^{-3}N$ $H_2SO_4$ + $3 \cdot 10^{-3}N$ $Na_2SO_4$. Mediante estas curvas, obtenidas por medio de esta variante del método de adsorción, utilizando la condición general de electroneutralidad

$$q = -F \sum_i z_i \Gamma_i, \qquad \text{(VII.12)}$$

se puede calcular la carga $q$ del electrodo, el potencial de la carga nula $E_{q=0}$, el potencial reducido $\varphi_0 = E - E_{q=0}$, así como la capacidad $C = dq/dE$ de la capa doble. El empleo de indicadores radioactivos para mediciones de adsorción directas, naturalmente, está limitado por los iones o moléculas para los cuales hay isótopos radioactivos convenientes.

### 3. Fenómenos electrocapilares

Los fenómenos electrocapilares reflejan la dependencia entre la tensión frontera en la superficie de separación electrodo—solución y el potencial del electrodo y la composición de la solución. Para metales líquidos (mercurio, galio, amalgamas, fundidos) la tensión frontera coincide con el trabajo superficial reversible $\sigma$ y puede ser medido experimentalmente ya que la superficie líquida de separación admite la variación de su superficie en condiciones reversibles (por ejemplo, es suficiente inclinar el vasito con el mercurio cubierto de solución, para que varíe la superficie del electrodo de mercurio). Por otra parte, es imposible variar en condiciones reversibles la superficie de electrodos sólidos, por lo que sobre tales electrodos es inaccesible la determinación experimental de la magnitud $\sigma$.

Examinemos los principios de dos métodos de medición de la tensión frontera de los electrodos líquidos. El primero —el de gotas estacionarias— está basado en el estudio de la forma de la gota metálica, colocada en la solución sobre una superficie horizontal plana. Bajo la acción de las fuerzas de tensión frontera la gota tiende a adquirir forma esférica, ya que de todos los cuerpos de igual volumen la esfera es la

que posee menor superficie. Por otra parte, la fuerza de gravedad tiende a aplastar la gota. Como resultado ésta adquiere forma elipsoidal y por la correlación de sus diámetros se puede calcular la magnitud $\sigma$. El método de gotas estacionarias da los valores absolutos de la tensión frontera, pero es muy voluminoso. Más idóneo es el método del electrómetro capilar (fig. 52). El metal líquido se halla dentro de un tubo vertical terminado en su parte inferior por capilar cónico, sumergido en la solución a investigar. La superficie de separación entre el electrodo y la solución está dentro

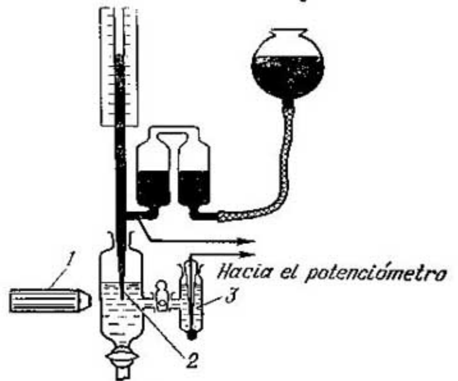



Fig. 52. Esquema simplificado del electrómetro capilar de Gouy: *1*, microscopio horizontal; *2*, capilar cónico; *3*, electrodo de calomelanos

del capilar y se puede seguir su posición con un microscopio horizontal. La tensión frontera tiende a trasladar el menisco del metal a la parte más ancha del capilar y la fuerza de gravedad actúa en dirección contraria. El equilibrio de ambas fuerzas mantiene el menisco a un nivel determinado. La variación del potencial del electrodo o de la composición de la solución conduce a la variación de $\sigma$ y al desplazamiento de la superficie de separación dentro del capilar. Sin embargo, si con un sistema de vasos comunicantes y un elevador varía la altura del metal en el tubo de tal manera que el menisco en el capilar ocupe su posición inicial, la altura $h$ de la columna del metal líquido resultará proporcional a $\sigma$. Se determina la constante de proporcionalidad en la correlación $\sigma = kh$ mediante mediciones en la solución de

una composición dada (por ejemplo, $NaHSO_4$) para la cual la magnitud $\sigma$ pueda obtenerse por el método de gotas estacionarias.

La dependencia entre la tensión frontera y el potencial del electrodo, o sea, la *curva electrocapilar*, en su primera aproximación tiene forma de parábola invertida con el máximo para el potencial de carga nula (fig. 53). Puede explicarse cualitativamente esta forma de la curva $\sigma$, $E$ por el hecho de que la repulsión de cargas del mismo signo

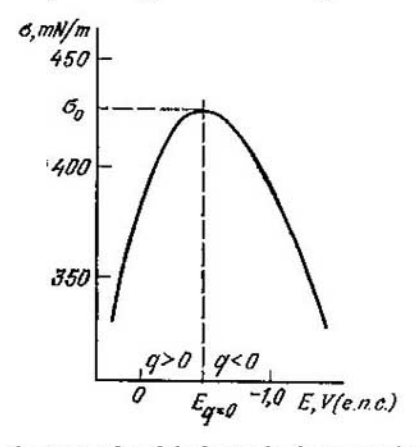



Fig. 53. Curva electrocapilar del electrodo de mercurio en la solución 1 N de $Na_2SO_4$

en la superficie del metal, que es tanto mayor cuanto más grande sea $|q|$, reduce el trabajo indispensable para que aumente la superficie del electrodo, o sea, $\sigma$. El análisis cuantitativo de las curvas electrocapilares se realiza conforme a la teoría de electrocapilaridad.

Supongamos que el mercurio en el fondo de un vaso esté cubierto de una solución que contenga diferentes iones, entre ellos los $Hg_2^{2+}$. De la condición del equilibrio electroquímico $Hg_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Hg$ para el potencial galvánico en la superficie de separación mercurio—solución se puede obtener la ecuación de Nernst (véase el cap. VI):

$$\Delta_s^{Hg}\varphi = \Delta_s^{Hg}\varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}} . \qquad \text{(VII.13)}$$

Con un puente salino, relleno con solución saturada de KCl, y un electrodo de referencia (por ejemplo, e.n.h. o e.n.c.) la variación del potencial galvánico $\Delta_s^{Hg}\varphi$ se puede relacionar con la variación de la diferencia de potencial $E$ en el circuito electrodo de mercurio—electrodo de referencia

$$dE = d\,(\Delta_s^{Hg}\varphi) = \frac{RT}{2F}\,d\ln a_{Hg_2^{2+}}. \qquad \text{(VII.14)}$$

En el sistema examinado, además de la ecuación de Nernst puede aplicarse la ecuación de Gibbs (VII.1) la cual es idóneo expresar eliminando los iones mercurio de la suma total:

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg_2^{2+}}RT\,d\ln a_{Hg_2^{2+}} - RT\sum_{i\neq Hg_2^{2+}}\Gamma_i d\ln a_i. \qquad \text{(VII.15)}$$

Examinemos el sentido físico de la magnitud $\Gamma_{Hg_2^{2+}}$. Supongamos, que sobre la unidad de superficie del mercurio haya $q$ cargas positivas. Para formar una unidad de nueva superficie y crear sobre ella $q$ cargas positivas (sin suministro de electrones desde fuera), deben pasar $q/2F$ iones $Hg_2^{2+}$ desde la solución hacia el metal, con lo que la concentración de iones $Hg_2^{2+}$ en la solución disminuirá en $q/2F$ y habrá que introducir la misma cantidad de iones mercurio en la solución para conservar su composición inicial. Por consiguiente, la adsorción de Gibbs de iones mercurio es

$$\Gamma_{Hg_2^{2+}} = q/2F. \qquad \text{(VII.16)}$$

El exceso superficial $\Gamma_{Hg_2^{2+}}$ se localiza en la fase metálica, o sea, fuera de la superficie de separación electrodo—solución, a diferencia de los excesos superficiales de todos los demás iones. La correlación (VII.16) es también justa en caso de $q \leqslant 0$, sólo si en la solución hay exceso de cationes extraños. De las ecuaciones (VII.14) y (VII.16) se deduce que

$$\Gamma_{Hg_2^{2+}}RT\,d\ln a_{Hg_2^{2+}} = q\,dE. \qquad \text{(VII.17)}$$

Sustituyendo la expresión (VII.17) en la fórmula (VII.15) obtendremos la *ecuación fundamental de electrocapilaridad* (A. N. Frumkin):

$$d\sigma = -q\,dE - RT\sum_{i\neq Hg_2^{2+}}\Gamma_i d\ln a_i. \qquad \text{(VII.18)}$$

Un caso particular de la ecuación fundamental de electrocapilaridad si la composición de la solución es constante ($a_i$ = const y $d \ln a_i = 0$) es la ecuación de Lippmann

$$d\sigma = -q\, dE. \qquad \text{(VII.19)}$$

La ecuación de Lippmann es idóneo expresarla por:

$$(\partial\sigma/\partial E)_{a_i} = -q. \qquad \text{(VII.20)}$$

Así pues, la inclinación de la curva electrocapilar nos da la carga de la superficie del electrodo. En el máximo de la curva $\sigma$, $E$ $\partial\sigma/\partial E = 0$ y, por consiguiente, $q = 0$. Por eso la posición del máximo de la curva electrocapilar determina el potencial de la carga nula. En la solución de electrólito binario si $E$ = const, la ecuación (VII.18) adquiere la forma

$$d\sigma = -RT\,(\Gamma_+ d \ln a_+ + \Gamma_- d \ln a_-) \approx$$
$$\approx -RT\,(\Gamma_+ + \Gamma_-)\, d \ln a_\pm \qquad \text{(VII.21)}$$

donde la segunda igualdad está relacionada con la suposición $a_+ \approx a_- \approx a_\pm$*. Por consiguiente,

$$-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_\pm}\right)_E = \Gamma_+ + \Gamma_-. \qquad \text{(VII.22)}$$

Por otra parte, de la ecuación de Lippmann (VII.20) y de la condición de electroneutralidad (VII.12) obtenemos para el electrólito binario

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{a_i} = F\,(z_+\Gamma_+ - |z_-|\,\Gamma_-). \qquad \text{(VII.23)}$$

La combinación de las ecuaciones (VII.22) y (VII.23) permite calcular por separado las adsorciones de cationes y aniones. Pero si para la concentración constante del electrólito de fondo varía la concentración de una sustancia orgánica neutra, entonces, como se deduce de la ecuación fundamental de electrocapilaridad,

$$-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_{org}}\right)_E = \Gamma_{org}. \qquad \text{(VII.24)}$$

*) Para evitar esta suposición aproximada es indispensable utilizar durante la medición de las curvas electrocapilares circuitos sin transporte, en los cuales el electrodo de referencia es reversible respecto a uno de los iones del electrólito a investigar. Como demuestra la comparación de los métodos exacto y aproximado para calcular la adsorción de iones, la ecuación (VII.21) se puede emplear con una precisión bastante alta incluso para concentraciones $\leqslant 1$ mol/l.

De este modo, el método electrocapilar permite determinar la carga del electrodo, el potencial de la carga nula, los excesos superficiales de cationes, aniones y moléculas orgánicas neutras. Por diferenciación doble de la curva electrocapilar se puede determinar la capacidad de la capa eléctrica doble:

$$C = \frac{dq}{dE} = -\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2}\right)_{a_i}. \qquad \text{(VII.25)}$$

La forma de las curvas electrocapilares depende de la concentración y de la composición de la solución. La fig. 54 presenta las curvas electrocapilares del electrodo de mercurio en soluciones acuosas de fluoruro de sodio de diferente concentración. En el máximo, donde $q = 0$, estas curvas prácticamente coinciden. Por eso, conforme a la ecuación (VII.22),

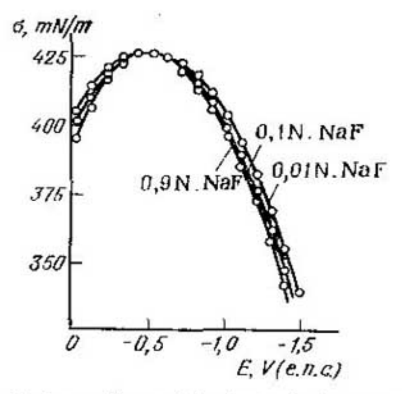



Fig. 54. Curvas electrocapilares del electrodo de mercurio en soluciones de fluoruro de sodio

en este punto $\Gamma_+ + \Gamma_- = 0$. Pero, ya que para $q = 0$ en la solución del electrólito 1,1-valente $\Gamma_+ = \Gamma_-$, por consiguiente, con el potencial de carga nula en la solución de NaF $\Gamma_+ = \Gamma_- = 0$. De este modo, el potencial de la carga nula que en este sistema es igual a —0,193 V (según e.n.h.), puede servir de punto de referencia en la escala de potenciales $\varphi_0$ reducida. Al aumentar la concentración de NaF la inclinación de los segmentos ascendiente y descendiente de la curva $\sigma$, $E$ se hace más empinada. Si se supone que la

adsorción de los iones $Na^+$ y $F^-$ está condicionada sólo por fuerzas electrostáticas, partiendo de la ecuación fundamental de electrocapilaridad (VII.18) se puede esperar un desplazamiento de las ramas de la curva σ, *E* igual a 59 mV aproximadamente, si está considerablemente alejada de $E_{q=0}$ para variar la concentración de NaF en 10 veces. La concordancia de los datos experimentales con esta deducción se puede considerar como una confirmación de la naturaleza electrostática de la adsorción de los iones $Na^+$ y $F^-$.

La variación de la forma de las curvas electrocapilares al pasar desde el electrólito inactivo superficialmente (NaF) hacia las soluciones que contienen aniones que se adsorben específicamente ($Cl^-$, $Br^-$, $I^-$) se muestra en la fig. 55. La adsorción específica de los aniones sobre la superficie no cargada del electrodo de mercurio se revela en la disminución del máximo electrocapilar; la aparición del salto de

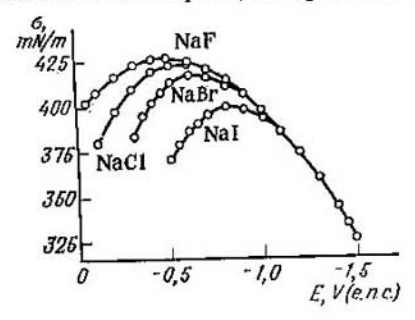



Fig. 55. Curvas electrocapilares del electrodo de mercurio en soluciones 0,9 N de haluros de sodio.

potencial entre la capa de aniones específicamente adsorbidos y los cationes atraídos por éstos, en el desplazamiento del potencial de la carga nula hacia la parte negativa en comparación con $E_{q=0}$ en la solución de NaF. Como se ve en la fig. 55, la adsorción específica de iones halógenos aumenta en la fila: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Esta regularidad puede explicarse por la disminución de la energía de hidratación de los iones según va aumentando su propio radio, a causa de lo cual los iones menos hidratados obtienen la posibilidad de acercarse más hacia la superficie del electrodo, lo que conduce a que entre el anión y el metal aparezca

interacción atrayente específica. Si los potenciales son suficientemente negativos los aniones estan desorbidos y las curvas electrocapilares en las soluciones que se diferencian sólo por la naturaleza del anión coinciden (fig. 55).

Para calcular la magnitud de la adsorción específica de los iones, que es prácticamente igual a su concentración superficial $A_i$, se realizan las mediciones electrocapilares en mezclas de electrólitos activos e inactivos superficialmente con la fuerza iónica constante, por ejemplo

$$mcM \text{ NaI} - (1-m)\, cM \text{ NaF}, \qquad \text{(A)}$$

donde $c$ es la concentración total de la mezcla; $m$, la fracción del electrólito activo superficialmente. Del análisis de las propiedades electrocapilares del sistema (A), se deduce que

$$-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln m}\right)_E = A_{1^-}. \qquad \text{(VII.26)}$$

Las curvas electrocapilares en presencia de distintas concentraciones de sustancia orgánica ($n$—$C_4H_9OH$) se muestran en la fig. 56. Durante la adsorción de alcohol η-butílico disminuye sobre el electrodo de mercurio la

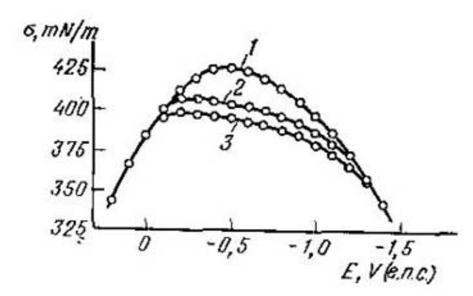



Fig. 56. Curvas electrocapilares del electrodo de mercurio en la solución de 1 N $Na_2SO_4$ (1), y también con adiciones 0,1 M de $n$-$C_4H_9OH$ (2) y 0,2 M de $n$-$C_4H_9OH$ (3)

tensión frontera y se desplaza el potencial del máximo electrocapilar. Si las cargas positivas y negativas de la superficie son suficientemente grandes, las curvas σ, $E$ coinciden en presencia y en ausencia de la sustancia orgánica lo que indica su desorbción. La causa de la desorbción reside en que el condensador cargado —la capa eléctrica doble—

adsorbe la sustancia con constante dieléctrica más alta. Ya que $\varepsilon_{H_2O} > \varepsilon_{org}$, entonces para $| q |$ altos, el agua expulsa la sustancia orgánica de la capa superficial a pesar de su adsorción específica. En el ejemplo expuesto el desplazamiento $E_{q=0}$ se realiza hacia la parte positiva. Esto se debe a la polaridad de las moléculas $n$-$C_4H_9OH$ y a que el extremo positivo (hidrófobo) del dipolo está orientado hacia la superficie de mercurio, mientras que la parte hidrófila de la molécula (el grupo polar —OH) con carga negativa, hacia la solución.

Ya a fines del siglo pasado empezó a emplearse el método electrocapilar para estudiar la capa eléctrica doble (G. Lippmann, G. Gouy). Los resultados obtenidos mediante este método permitieron formular nociones fundamentales sobre la estructura de la capa doble. Una considerable deficiencia de este método es que se puede aplicar sólo a electrodos líquidos.

## 4. Capacidad de la capa eléctrica doble

La capa eléctrica doble en la primera aproximación se puede considerar como un condensador de capacidad específica C. Bajo determinadas condiciones esta capacidad puede medirse y utilizarse para interpretar las propiedades de la capa doble. El método de medición de la capacidad es aplicable a electrodos sólidos y líquidos y determina directamente la capacidad de la capa doble, mientras que la electricidad suministrada al electrodo se invierte únicamente en variar la carga $q$ de la superficie, o sea, que en un electrodo de potencial dado no se efectúe reacción electroquímica. Se denomina tal electrodo *idealmente polarizable.*

La medición de la capacidad de la capa doble consiste en que al electrodo se le aplica una pequeña cantidad de electricidad $\Delta q$, que provoca una pequeña variación del potencial $\Delta E$. Si el electrodo se comporta como idealmente polarizable, la relación $\Delta q/\Delta E \approx dq/dE = C$ determinará la capacidad de la capa eléctrica doble. Pero si el electrodo no es idealmente polarizable una parte de la electricidad aplicada se invertirá en reacción electroquímica y la relación $\Delta q/\Delta E$ llamada *capacidad de polarización* no será igual a la capacidad de la capa doble. La extracción de esta última de la capacidad polarizable es posible sólo por el cálculo cuantitativo del proceso de Faraday.

La medición de la capacidad se puede realizar por diversos métodos. El puente de corriente alterna permite realizar las mediciones más precisas (fig. 57). Por cuanto la capa eléctrica doble se forma tanto sobre el electrodo en estudio

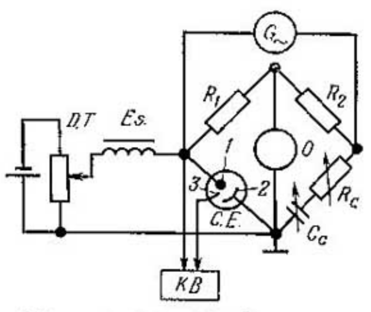



Fig. 57. Esquema del puente de tensión alterna para medir la capacidad de la capa doble:

$G$, generador de la tensión sinusoidal; $R_1$, $R_2$, resistencias patrón; $O$, oscilógrafo catódico; $R_C$, $C_C$, cargadores de resistencia y capacidad; C.E., celda electroquímica; $1$, electrodo de trabajo; $2$, electrodo auxiliar; $3$, electrodo de referencia; V.C., voltímetro catódico; E, estrangulador drossel; D.T., divisor de la tensión

como sobre el auxiliar, durante el balance del puente la capacidad patrón del cargador $C_c$ compensa la capacidad sumaria de los dos electrodos y, por consiguiente,

$$1/C_c = 1/C_x + 1/C_{e.a}. \qquad \text{(VII.27)}$$

donde $C_x$ y $C_{e.a}$ son las capacidades totales de los electrodos en estudio y auxiliar. El electrodo auxiliar se elige generalmente con un área notablemente mayor en comparación con la en estudio, de modo que $C_x \ll \ll C_{e.a}$. Bajo esta condición, como se deduce de la fórmula (VII.27), $C_c \approx C_x$. La resistencia de la solución en la célula de medición se compensa por la resistencia del cargador $R_c$ en condiciones

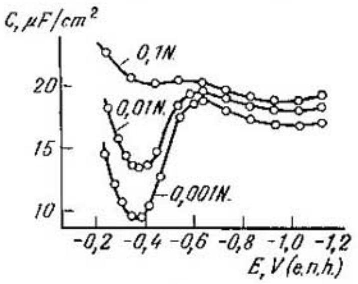



Fig. 58. Curvas de capacidad de la capa doble del electrodo de bismuto en soluciones acuosas de KF

de balance del puente. Veamos los resultados obtenidos al medir la capacidad de la capa eléctrica doble. La fig. 58 presenta las curvas de capacidad de un electrodo de bismuto en soluciones acuosas de KF de distinta concentración. Al disminuir la concentración en las curvas $C$, $E$ aparece un mínimo, cuya posición coincide con el potencial de la carga nula. La presencia del mínimo para $E_{q=0}$ se debe a que en estas condiciones el revestimiento iónico de la capa doble se borra con mayor intensidad por el movimiento térmico,

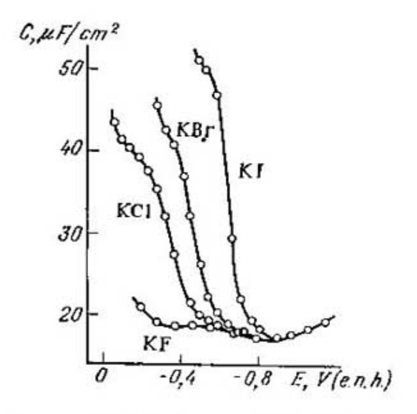



Fig. 59. Curvas de capacidad de la capa doble del electrodo de bismuto en soluciones acuosas 0,1 N de haluros de potasio

la distancia efectiva entre los revestimientos del condensador aumenta y su capacidad decae. De este modo, las mediciones de la capacidad en soluciones diluidas de electrólito simétrico inactivo superficialmente permiten determinar directamente el potencial de la carga nula del electrodo. Conociendo $E_{q=0}$, mediante la ecuación (VII.11) se puede calcular la carga $q$ de la superficie para cualquier potencial. Y la integral $\int_{E_{q=0}}^{E} C\,dE$ se determina prácticamente como un área bajo la curva de capacidad, comprendida entre $E_{q=0}$ y el potencial dado $E$.

La fig. 59 muestra las curvas de capacidad en las soluciones de haluros de potasio de igual concentración. La

capacidad en presencia de aniones de adsorción específica es más alta que en solución de fluoruro a causa de que los aniones activos superficialmente durante la adsorción pierden parcialmente su capa de solvatación y sus centros eléctricos se aproximan más a la superficie del electrodo. Las curvas $C$, $E$ en diferentes soluciones coinciden después de la desorbción de los aniones, si las cargas de la superficie son negativas. Además, también coinciden las cargas en las soluciones 0,1 N de KF, KCl, KBr y KI. Por eso se utiliza el método de «integración inversa» para determinar el potencial de la carga nula en el electrólito activo superficialmente, donde el mínimo en la curva $C$, $E$ en la solución diluida no coincide con $E_{q=0}$. Para ello de la magnitud de

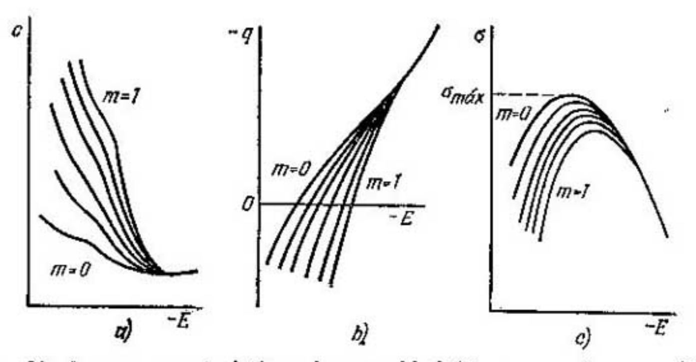



Fig. 60. Curvas características de capacidad (*a*), curvas de carga (*b*) y curvas electrocapilares (*c*) para el sistema $mc$ NaI + $(1 - m)$ $c$ NaF

la carga en la región de coincidencia de las curvas $C$, $E$, calculada por los datos de capacidad en la solución de fluoruro, se resta el área bajo la curva de capacidad de la solución a estudiar. El potencial, en el cual como resultado de esta sustracción varía el signo de la carga, es igual a $E_{q=0}$ en la solución a estudiar. Por método análogo se pueden determinar las magnitudes $E_{q=0}$ en los sistemas de tipo (A) con fuerza iónica constante. Las curvas de capacidad y las curvas $q$, $E$ correspondientes a ese sistema se exponen en la fig. 60.

Si suponemos que en el sistema (A) durante la desorbción de los aniones $I^-$ de la superficie coinciden no sólo las curvas $C$, $E$ y $q$, $E$ sino también las electrocapilares, entonces

integrando las curvas de la carga se puede calcular la serie de curvas $\sigma$, $E$, en la cual el trabajo superficial reversible $\sigma$ está determinado con una precisión de hasta la constante común de integración $\sigma_{máx}$ (fig. 60, *c*). Para el electrodo líquido $\sigma_{máx}$ se puede determinar con mediciones electrocapilares. Para el electrodo sólido esa constante de integración continúa siendo desconocida, pero por cuanto $d(\sigma - \sigma_{máx}) = d\sigma$ también en el electrodo sólido a base de la ecuación (VII.26) se puede calcular la concentración superficial de los iones específicamente adsorbidos.

Las curvas de capacidad en presencia de sustancias orgánicas poseen formas originales (fig. 61). Los máximos característicos de estas curvas reflejan los procesos de adsorbción—desorbción de las moléculas de sustancia orgánica. En la región de potenciales de los máximos en las curvas

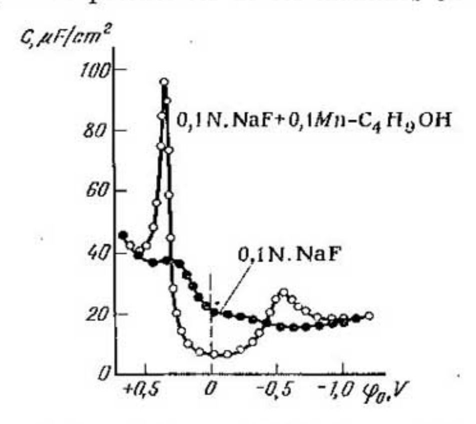



Fig. 61. Dependencia entre la capacidad de la capa doble del electrodo de mercurio y el potencial

$C$, $E$ la concentración superficial y, por consiguiente, la carga del electrodo varían bruscamente con el potencial, y por cuanto $C = dq/dE$, ello provoca un aumento considerable de la capacidad. Si las cargas del electrodo $|q|$ son grandes se observa la fusión de las curvas de capacidad en presencia de la sustancia orgánica con la curva $C$, $E$ en la solución de fondo, lo que indica la desorbción de las moléculas orgánicas de la superficie del electrodo. Esta circuns-

tancia permite utilizar como constantes de integración al calcular las curvas $q$, $E$ y $\sigma$, $E$ los mismos valores de la carga y $(\sigma - \sigma_{máx})$ que se obtienen en la solución de fondo pura para el potencial de desorbción total de la sustancia orgánica. De este modo, por la integración doble de las curvas de capacidad en las soluciones que contienen diferentes adiciones de sustancia orgánica, se puede calcular la serie correspondiente de curvas $(\sigma - \sigma_{máx})$, $E$. Para electrodos líquidos éstas concuerdan cuantitativamente con los resultados de las mediciones electrocapilares directas. La ecuación (VII.24) permite luego calcular la adsorción $\Gamma_{org}$ de la sustancia orgánica que en la mayoría de los casos es prácticamente igual a la concentración superficial.

Por lo tanto, el método de medición de la capacidad de la capa doble permite determinar el potencial de la carga nula, la dependencia entre la carga del electrodo y su potencial, calcular con una precisión de hasta la constante la serie de las curvas $\sigma$, $E$ y determinar la concentración superficial de los iones y las moléculas orgánicas específicamente adsorbidos. La elaboración y comprobación experimental del método de medición de la capacidad se realizó en electrodo de mercurio (A. N. Frumkin y colaboradores, D. Graham). Más adelante ha sido utilizado ampliamente para estudiar la capa doble sobre electrodos de bismuto, plomo, galio, indio, antimonio, estaño, talio, zinc, plata, cobre, oro y otros metales.

## 5. Potenciales de la carga nula y mecanismo de aparición de la f.e.m. del circuito electroquímico

La energía libre de la reacción química sirve de fuente de energía eléctrica en un circuito electroquímico que contenga dos metales distintos. Pero conocer la fuente de energía no significa que se conozca el mecanismo de cómo aparece la diferencia de potencial en el circuito. Al aclarar esta cuestión del mecanismo de aparición de la f.e.m. en electroquímica han surgido dos problemas: el llamado de Volta y el del salto absoluto de potencial.

A. Volta suponía que la diferencia de potencial en los extremos del circuito electroquímico está totalmente concentrada en la superficie de separación entre los dos metales

$M_1$ y $M_2$ (fig. 62, *a*). Esto significa que según Volta

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2}\psi = \psi^{M_2} - \psi^{M_1}, \tag{VII.28}$$

donde $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$ es el potencial voltaico en la superficie de separación entre dos metales, igual a la diferencia de potenciales externos correspondientes (fig. 63). Ya que los puntos *a* y *b* están situados en la fig. 63 dentro de los límites

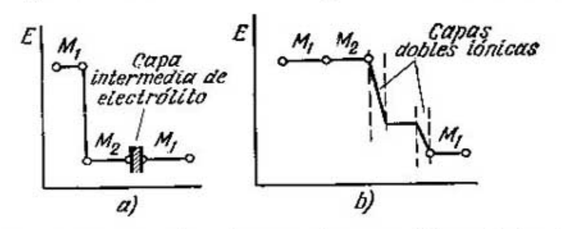



**Fig. 62.** Localización de la diferencia de potencial en el circuito químico $M_1$ | $M_2$ | electrolito $M_1$, correctamente desconectado: *a*, conforme a la teoría de Volta; *b*, conforme a la teoría de Nernst

de una misma fase (o sea, en el aire cerca de la superficie de dos metales diferentes) el potencial voltaico $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$ es accesible para la determinación experimental*. La teoría de Volta permitía explicar el paralelismo entre las magnitudes $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$ y la variación de la f.e.m. de los circuitos electroquímicos correspondientes en concentración establecida de los iones que determinan el potencial. Por otra parte esta teoría estaba en contradicción con la dependencia entre la f.e.m. y la concentración de sustancias que participan en los procesos electródicos. De este modo, el problema de Volta plantea la cuestión de la relación real entre el potencial voltaico en la superficie de separación entre los dos metales y la diferencia de potencial del circuito electroquímico correspondiente.

En oposición a la teoría de Volta W. Nernst expuso la suya según la cual en la superficie de separación entre dos metales diferentes no surge salto de potencial, y la f.e.m.

---

*En los cursos de física el potencial voltaico en la superficie de separación entre dos metales diferentes se denomina generalmente diferencia de potencial de contacto. En esos cursos también se exponen los métodos experimentales para medir los valores de $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$.

del circuito se condiciona por la suma algebraica de los saltos del potencial en capas iónicas dobles en las superficies de separación entre la solución y ambos electrodos (véase la fig. 62, *b*). Según la teoría de Nernst el potencial voltaico en la superficie de separación entre los dos metales

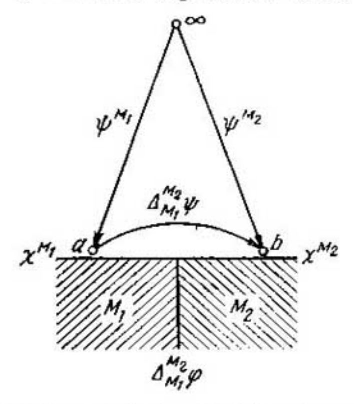



Fig. 63. Saltos del potencial en la superficie de separación entre dos metales

es igual a cero y el potencial galvánico en la superficie de separación electrodo—solución se condiciona sólo por la formación de la capa iónica doble. Si sobre uno de los electrodos no existe capa iónica doble, conforme a la teoría de Nernst, la diferencia de potencial en los extremos del circuito será igual al potencial electródico absoluto (o sea, al potencial galvánico) de segundo electrodo. Pero si ambos electrodos tienen potenciales de carga nula en un electrólito inactivo superficialmente, la diferencia de potencial en los extremos de tal circuito, según la teoría de Nernst, debería de ser igual a cero. Es decir, los potenciales de carga nula en soluciones de electrólitos inactivos superficialmente (los llamados puntos ceros), según Nernst, deben ser iguales en todos los metales. Los datos experimentales sobre los puntos ceros, expuestos en la tabla 12, muestran que las deducciones de la teoría de Nernst contradicen el experimento a pesar de que esta teoría da una interpretación cuantitativa cómo depende la f.e.m. de la concentración de las sustancias que participan en los procesos electródicos.

La contradicción de la teoría de Nernst ha provocado la aparición del problema del salto absoluto de potencial, en el cual se plantea la cuestión de la magnitud del potencial galvánico aislado en la superficie de separación electrodo—solución. Este problema no puede resolverse experimentalmente, ya que en principio es imposible medir la diferencia eléctrica de potencial entre puntos situados en fases de diferente composición (véase el cap. VI). Puede demostrarse

*Tabla 12*

POTENCIALES DE LA CARGA NULA DE DIFERENTES METALES* EN SOLUCIONES ACUOSAS DE ELECTRÓLITOS INACTIVOS SUPERFICIALMENTE

| Metal | $E_{q=0}$, V (e.n.h.) | Metal | $E_{q=0}$, V (e.n.h.) |
|---|---|---|---|
| Mercurio | —0,193 | Plata: | |
| Galio | —0,69 | policristalina | —0,66 |
| Plomo | —0,56 | cara {100} | —0,65 |
| Cadmio | —0,75 | cara {110} | —0,77 |
| Talio | —0,71 | cara {111} | —0,46 |
| Estaño | —0,43 | Oro: | |
| Indio | —0,65 | cara {110} | +0,19 |
| Bismuto | —0,38 | cara {111} | +0,57 |
| Antimonio | —0,15 | Platino (pH 2,4) | +0,19 |
| | | Paladio (pH 3,0) | +0,10 |
| | | Rodio (pH 2,4) | —0,01 |
| | | Iridio (pH 2,4) | —0,01 |

* En metales del grupo de platino sobre los cuales se adsorben los átomos de hidrógeno y oxígeno, $E_{q=0}$ depende del pH de la solución.

que el problema del salto absoluto de potencial tampoco puede resolverse por vía puramente termodinámica sin recurrir a suposiciones simuladas. El problema del salto absoluto de potencial aún espera su solución fundamentalmente debido a dificultades relacionadas con el cálculo simulado de la magnitud $\chi^m$, o sea, del salto superficial de potencial del metal.

Por otra parte, aplicando la noción del potencial de la carga nula se puede ofrecer la siguiente solución aproximada del problema de Volta (A. N. Frumkin). La diferencia de potencial en los extremos del circuito químico sin transporte o con el potencial de difusión eliminado consta alge-

braicamente de tres potenciales galvánicos:

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2}\varphi - \Delta_s^{M_2}\varphi + \Delta_s^{M_1}\varphi. \qquad \text{(VII.29)}$$

Si se supone que la solución no contiene iones o moléculas activas superficialmente, los potenciales galvánicos $\Delta_s^{M_2}\varphi$ y $\Delta_s^{M_1}\varphi$ se pueden descomponer en tres integrantes conforme a la ecuación (VII.8):

$$\Delta_s^{M_1}\varphi = -\chi^{s(M_1)} + \chi^{M_1(s)} + \Delta\varphi_1 =$$
$$= -\chi^s + \chi^{M_1} + \Delta_1 + \Delta\varphi_1, \qquad \text{(VII.30)}$$
$$\Delta_s^{M_2}\varphi = -\chi^{s(M_2)} + \chi^{M_2(s)} + \Delta\varphi_2 =$$
$$= -\chi^s + \chi^{M_2} + \Delta_2 + \Delta\varphi_2,$$

donde las magnitudes $\Delta_1$ y $\Delta_2$ reflejan las variaciones sumarias de los potenciales superficiales del metal y la solución, surgidas a consecuencia de su contacto.

Sustituyendo las correlaciones (VII.30) en la ecuación (VII.29), obtenemos

$$E = (\Delta_{M_1}^{M_2}\varphi - \chi^{M_2} + \chi^{M_1}) +$$
$$+ (\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2) + (\Delta_1 - \Delta_2). \qquad \text{(VII.31)}$$

Del análisis de la fig. 63 se obtiene fácilmente la correlación

$$\Delta_{M_1}^{M_2}\varphi + \chi^{M_1} - \chi^{M_2} = \Delta_{M_1}^{M_2}\psi. \qquad \text{(VII.32)}$$

Luego si se tiene en cuenta la suposición de que la solución no contiene componentes que se adsorban específicamente y hubieran podido adsorberse de modo distinto sobre diferentes metales y si se supone también que la interaccion de metales diversos con las moléculas del disolvente es aproximadamente igual, entonces $\Delta_1 \approx \Delta_2$. En estas condiciones de las ecuaciones (VII.31) y (VII.32) se deduce:

$$E \approx \Delta_{M_1}^{M_2}\psi + (\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2) \approx \Delta_{M_1}^{M_2}\psi + (\varphi_{01} - \varphi_{02}). \qquad \text{(VII.33}$$

La ecuación (VII.33) une las nociones de A. Volta y W. Nernst sobre el mecanismo de la aparición de la diferencia de potencial en los extremos del circuito electroquímico: en la teoría de Volta se toma en cuenta sólo el primer sumando de la ecuación (VII.33) y en la de Nernst sólo el segundo. Simultáneamente la ecuación (VII.33) es la solución del problema de Volta, ya que relaciona la magnitud

$\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$ con la diferencia de potencial en los extremos del circuito electroquímico. Resulta idóneo comprobar la ecuación (VII.33) en su caso particular, cuando $q = 0$, $\varphi_{01} = \varphi_{02} = 0$ y, por consiguiente,

$$\Delta E_{q=0} \approx \Delta_{M_1}^{M_2}\psi. \qquad \text{(VII.34)}$$

Conforme a la ecuación (VII.34) la diferencia de los puntos ceros de dos metales debe ser aproximadamente igual a su potencial voltaico. La tabla 13 ofrece datos experimentales que permiten valorar con qué precisión se cumple la correlación (VII.34).

*Tabla 13*

COMPARACIÓN DE LA DIFERENCIA DE PUNTOS CEROS EN SOLUCIONES ACUOSAS Y DE LOS POTENCIALES VOLTAICOS DE LOS METALES CORRESPONDIENTES

| Metales | $\Delta E_{q=0}$, V | $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$, V |
|---|---|---|
| Mercurio — plata | 0,47 | 0,48 |
| Mercurio — plomo | 0,37 | 0,45 |
| Mercurio — talio | 0,52 | 0,53 |

Como se ve en la tabla 13, los datos experimentales confirman la correlación aproximada (VII.34), indicando simultáneamente que no se observa coincidencia cuantitativa de $\Delta E_{q=0}$ y $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$. Esto se debe a que diferentes metales tienen distinta afinidad con el oxígeno de las moléculas del agua, por eso el disolvente interactúa de modo diferente con diversos metales, y, por consiguiente, $\Delta_1 \neq \Delta_2$. Así, por ejemplo, en el mercurio y el galio la energía de enlace de las moléculas del agua con la superficie es considerablemente distinta, por eso para el par Hg — Ga las diferencias entre $\Delta E_{q=0}$ y $\Delta_{Hg}^{Ga}\psi$ alcanzan 0,2—0,3 V. Está establecido que en una serie de electrodos la diferencia entre las magnitudes $\Delta E_{q=0}$ y $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$ depende linealmente de la entalpía de formación de óxidos de los metales correspondientes.

## 6. Nociones de modelo fundamentales respecto a la estructura de la capa eléctrica doble

Las nociones de modelo respecto a la estructura de la capa doble en la superficie de separación electrodo—solución se han desarrollado durante largo tiempo. El primer trabajo es de 1853 cuando G. Helmholtz, para describir la superficie de separación entre el electrodo y la solución, propuso el modelo de condensador plano. Conforme a la teoría de Helmholtz, hacia la capa de cargas sobre el metal están rígidamente atraídos los iones de signo contrario, así que la capa doble es un condensador plano original con una distancia muy pequeña entre sus revestimientos (de orden del diámetro de la molécula de agua). Esta teoría predecía las magnitudes de capacidad de la capa doble correctas en su orden, explicaba la forma de las curvas electrocapilares, pero no podía explicar las dependencias de la capacidad y la tensión frontera con respecto a la concentración del electrólito y la temperatura.

G. Gouy en 1910 y por su parte G. Chapman en 1913 propusieron la teoría de la capa de difusión. La teoría de Gouy—Chapman estudia los iones como puntos matemáticos que se hallan bajo la acción del movimiento térmico y simultáneamente son atraídos o rechazados por la superficie cargada del electrodo. Matemáticamente esta teoría está elaborada del mismo modo que la posterior de Debye—Hückel (véase el cap. III). Sin embargo, en la teoría de Gouy—Chapman se examina la influencia del campo eléctrico sólo a lo largo de una coordenada (perpendicular a la superficie del electrodo). Esta circunstancia simplificó el problema y permitió obtener la solución exacta de la ecuación de Poisson—Boltzmann:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i c_{i0} z_i \exp\left(\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right), \qquad \text{(VII.35)}$$

donde $\varphi_x$ es el potencial dentro de los límites de la capa eléctrica doble a la distancia $x$ de la superficie del metal.

La teoría de Gouy—Chapman explicaba cualitativamente la dependencia de la capacidad y de la tensión frontera con respecto a la concentración del electrólito y la temperatura. Sin embargo, el cálculo cuantitativo de la capacidad de la capa doble según esta teoría para $\varphi_0 = 1$ V conducía a magnitudes que superaban en 7 ó 9 órdenes los valores experi-

mentales. Este resultado es debido a la suposición de la teoría de que los iones son partículas de dimensiones puntiformes y por lo tanto pueden acercarse infinitamente a la superficie del electrodo.

En 1924 O. Stern tomó en consideración las dimensiones propias de los iones, creando la teoría, hasta cierto punto análoga a la segunda aproximación de la teoría de Debye—Hückel. La teoría de Stern tiene además en cuenta las fuerzas de interacción no electrostática de los iones con el metal, lo que permite interpretar los fenómenos vinculados con la adsorción específica de los iones. Las nociones teóricas actuales sobre la capa eléctrica doble se basan en el modelo fundamental de Stern mejorada con una serie de perfeccionamientos introducidos en ella los últimos años (A. N. Frumkin, O. A. Esin, B. V. Ershler, D. Graham, R. Parsons, etc.). Se supone que la capa eléctrica doble consta de dos partes: una densa y de difusión otra, separadas por la superficie $x = x_2$ a la que se llama el *plano exterior de Helmholtz* (fig. 64). El grosor de la capa densa es igual al radio de los iones hidratados ($x_2 \cong \cong 3 - 4$ Å) y su constante dieléctrica es considerablemente menor que la constante dieléctrica en el seno de la solución ($\varepsilon_1 \ll \varepsilon_s$) lo que es debido a la orientación de los dipolos del disolvente en la capa densa bajo la acción del campo eléctrico del electrodo y como resultado de su interacción específica con el metal. Si no hay adsorción específica de los iones, la caída del potencial en la capa densa es lineal.

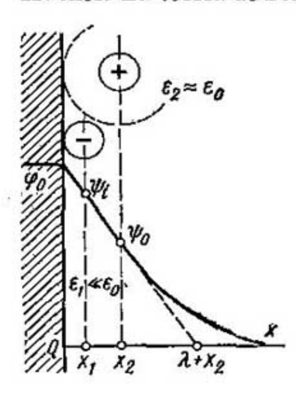



**Fig. 64. Estructura de la capa doble en la superficie de separación electrodo — solución:**

$x_1$, plano interior de Helmholtz; $x_2$, plano exterior de Helmholtz; $\lambda$, grosor efectivo de la capa de difusión

En la capa de difusión la intensidad del campo eléctrico es considerablemente menor y por lo tanto la constante dieléctrica es aproximadamente igual a la del seno de la solución ($\varepsilon_2 \approx \varepsilon_s$). El grosor de la capa de difusión teóricamente es infinito, pero en la práctica se introduce cierto

grosor efectivo análogo al radio efectivo de la atmósfera iónica en la teoría de Debye—Hückel:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_2 RT}{2cF^2}} \operatorname{sech}\left(\frac{\psi_0 F}{2RT}\right), \qquad \text{(VII.36)}$$

donde $\Psi_0$ es el potencial del plano exterior de Helmholtz (fig. 64). La fórmula (VII.36) se deduce de la teoría de Gouy—Chapman sustituyendo el potencial del electrodo $\varphi_0$ por el potencial del plano exterior de Helmholtz $\Psi_0$. De la misma teoría se deduce, que en la primera aproximación la caída del potencial en la capa de difusión se realiza siguiendo la ley exponencial.

Los centros eléctricos de los iones que no se adsorben específicamente alcanzan sólo el plano exterior de Helmholtz. La carga total de tales iones por unidad de superficie se designa con $q_2$. Los iones que se adsorben específicamente entran dentro de la capa densa deshidratándose parcialmente por el lado del metal. El plano en el cual se localizan los centros eléctricos de los iones específicamente adsorbidos ($x = x_1$) se llama *plano interior de Helmholtz* (fig. 64). La carga $q_1$ de los iones específicamente adsorbidos se relaciona con su concentración superficial $A_i$ por la correlación

$$q_1 = z_1 F A_i, \qquad \text{(VII.37)}$$

donde $z_1$ es la carga del ion específicamente adsorbido teniendo en cuenta su signo.

De la condición de electroneutralidad de la cuperficie de separación se deduce que la carga de la superficie del electrodo

$$q = -(q_1 + q_2). \qquad \text{(VII.38)}$$

Las magnitudes $q$ y $A_i$ (y, por consiguiente, $q_1$) se pueden determinar a base de datos experimentales. De este modo, la carga de la capa de difusión $q_2 = -q - q_1$ también es accesible a la determinación experimental. La teoría de la capa de difusión permite relacionar la magnitud $q_2$ con el potencial del plano exterior de Helmholtz y con la concentración de iones:

$$q_2 = -A \sqrt{\sum_i c_{i0}\left[\exp\left(-\frac{z_i F \psi_0}{RT}\right) - 1\right]}, \qquad \text{(VII.39)}$$

donde $A=\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_2RT}$. Para la solución de electrólito 1,1-valente la ecuación (VII.39) se simplifica notablemente:

$$q_2= -2A\sqrt{c}\,\mathrm{sh}\,(F\psi_0/2RT). \qquad \text{(VII.40)}$$

De la fórmula (VII.40) se deduce

$$\psi_0=\frac{2RT}{F}\,\mathrm{arcsh}\left(-\frac{q_2}{2A\sqrt{c}}\right)=$$
$$=\frac{2RT}{F}\ln\left[\sqrt{1+\frac{q_2^2}{4A^2c}}-\frac{q_2}{2A\sqrt{c}}\right]. \qquad \text{(VII.41)}$$

La fig. 65 expone la dependencia del potencial $\psi_0$ con respecto a la carga de la capa de difusión y la concentración del electrólito, calculada mediante la ecuación (VII.41). Al aumentar la concentración la magnitud absoluta del potencial $\psi_0$ disminuye.

De las ecuaciones (VII.41) y (VII.38) se deduce que el signo del potencial del plano exterior de Helmholtz coincide con el de la magnitud $(q+q_1)$. Si $q$ y $q_1$ poseen signos

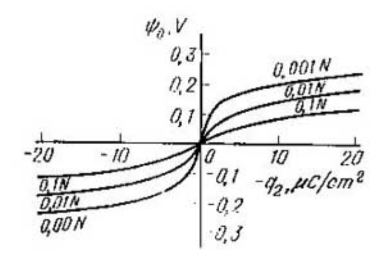



Fig. 65. Dependencia entre el potencial del plano exterior de Helmholtz y la carga de la capa de difusión para las soluciones acuosas del electrólito 1,1-valente

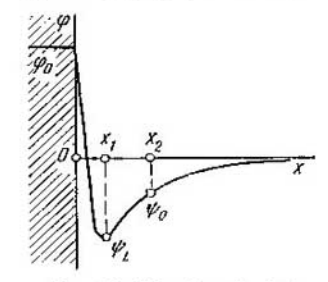



Fig. 66. Distribución del potencial en la capa doble en condiciones de recarga de la superficie por iones específicamente adsorbidos

distintos y $|q_1|>|q|$, el potencial $\psi_0$ posee signo contrario al de la carga de la superficie del electrodo. En tales condiciones la adsorción específica de los iones conduce a la *recarga de la superficie.* La fig. 66 expone la dependencia característica entre el potencial y la distancia hasta el electrodo en condiciones de recarga de la superficie. El fenómeno de recarga se observa durante la adsorción de la mayoría de aniones activos superficialmente en la superfi-

cie del electrodo cargada positivamente. El cálculo del potencial del plano interior de Helmholtz ($\psi_i$) en condiciones de adsorción específica de los iones requirere suposiciones de modelo complementarias.

Si no se efectúa la adsorción específica de iones ($q_1 = 0$), entonces $q = -q_2$, y diferenciando respecto a la carga la identidad $\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_0) + \psi_0$, se obtendrá fácilmente la siguiente expresión para la capacidad de la capa doble C:

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2, \qquad \text{(VII.42)}$$

donde $C_1 = dq/d(\varphi_0 - \psi_0)$ es la capacidad de la capa densa, $C_2 = -dq_2/d\psi_0$ es la capacidad de la capa de difusión.

Utilizando la ecuación (VII.41) se puede obtener la expresión para la capacidad de la capa de difusión:

$$C_2 = \frac{F}{2RT}\sqrt{4A^2c + q_2^2}. \qquad \text{(VII.43)}$$

De este modo, si no se efectúa adsorción específica de los iones, la capa eléctrica doble se simula por dos condensadores unidos en serie y la capacidad de uno de ellos se puede calcular teóricamente en función de la carga del electrodo $q = -q_2$ y la concentración del electrólito. En el modelo de

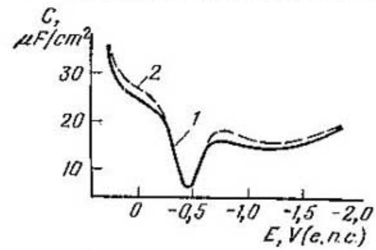



Fig. 67. Comparación de las curvas de capacidad del electrodo de mercurio en NaF 0,001 N calculadas experimental (1) y teóricamente (2)

Graham ((1947) se supone complementariamente que para $q_1 = 0$ la capacidad $C_1$ de la capa densa no depende de la concentración de la solución. Con este supuesto y conociendo sólo una curva de la capacidad (por ejemplo, para $c = 1$ mol/l) mediante las ecuaciones (VII.42) y (VII.43) se puede calcular una serie de curvas de la capacidad que corresponden a otras concentraciones del mismo electrólito. En la fig. 67 la curva — $C$, $E$ calculada por este método se compara con

los datos experimentales para el electrodo de mercurio en 0,001 N de NaF. La coincidencia de cálculo y experimento indica que son correctas las nociones fundamentales de la teoría de modelo de la capa eléctrica doble descrita.

En el modelo de la capa doble aceptado actualmente no se toma en consideración la transferencia parcial de la carga durante la adsorción específica de los iones. Es decir, se supone que los iones específicamente adsorbidos conservan su carga de número entero, característica para el seno de la solución (en la ecuación (VII.37) $z_i$ es un número entero). En realidad este supuesto no se cumple cuando la adsorción específica de los iones está condicionada por la formación del enlace covalente entre ellos y la superficie del metal. Si la adsorción específica de los iones va acompañada de transferencia parcial de la carga, la magnitud $q$ que se determina mediante la ecuación de Lippmann (VII.20) no es carga auténtica (libre) de la superficie del metal, sino que caracteriza la llamada carga total (termodinámica) del electrodo. La *carga total* puede determinarse como la cantidad de electricidad que hay que aplicar al electrodo por unidad de superficie de aumento para que la diferencia de potencial en la superficie de separación electrodo—solución permanezca constante si los potenciales químicos de todos los componentes de la solución y de la fase metálica son constantes.

La diferencia en el sentido físico de las cargas libre y total la puedo explicar el caso siguiente. Supongamos que en un sistema mercurio—solución acuosa de $TlF + NaF$, en el cual se observa adsorción específica intensa de los iones $Tl^+$, la carga total condicional de la unidad de superficie, determinada mediante la ecuación de Lippmann, es $q = -5$ y la concentración superficial de los iones $Tl^+$ calculada mediante la fórmula (VII.26) es $A_{Tl^+} = 9$. Debido a la electroneutralidad, independientemente de los supuestos de transferencia de la carga durante la adsorción específica, la carga condicional de la capa de difusión de la unidad de superficie elegida es $q_2 = -4$. Supongamos que durante la adsorción específica de los iones $Tl^+$ se efectúa la transferencia parcial de la carga, o sea, $z_{Tl^+}^{(ads)} + = 1y$, por consiguiente, $q_1 = +1 \cdot 9 = +9$. La carga libre $q_{libr}$ de la superficie del metal, conforme a la ecuación (VII.38), debe compensar las cargas de las capas densa y de

difusión, y por lo tanto

$$q_{libr} = -q_1 - q_2 = -9 + 4 = -5.$$

En estas condiciones toda la cantidad de electricidad suministrada desde el exterior se consume en la carga de la capa doble, así que la carga total es igual a la libre: $q = q_{libr}$. Supongamos ahora que durante la adsorción específica de los iones $Tl^+$ en la superficie de mercurio cargada negativamente éstos se descargan parcialmente (por ejemplo, en 1/3), como resultado de lo cual cada ion de talio adsorbido transporta la carga fraccionada ($z_i^{(ads)} = +2/3$). En estas condiciones $q_1 = +\frac{2}{3}\cdot 9 = +6$, y la carga libre

$$q_{libr} = -q_1 - q_2 = -6 + 4 = -2$$

en su magnitud absoluta resulta menor que la total ($q = -5$). Se debe esto a que sólo una fracción de la electricidad suministrada desde el exterior (2/3) se consume en la carga de la capa doble, y la parte restante (en el caso dado 1/3) va a la descarga parcial de los iones de talio específicamente adsorbidos. Los métodos electroquímicos corrientes de estudio de la capa doble, no permiten eliminar unívocamente de la carga total $q$, determinada experimentalmente, la carga libre de la superficie del electrodo. Precisamente por eso, el modelo actualmente aceptado de capa eléctrica doble parte del supuesto de que sobre electrodos del tipo de mercurio, plomo y bismuto $q = q_{libr}$.

Por otra parte, teniendo electrodos de metales del grupo de platino no se pueden despreciar los procesos de descarga parcial, e incluso total, de los iones durante su adsorción. Los datos de la cinética de adsorción e intercambio de iones demuestran la transferencia de la carga. Así, por ejemplo, el equilibrio de adsorción en soluciones de sales inorgánicas sobre electrodo de platino se establece en un intervalo que oscila de algunos minutos a muchas horas, en tanto que en las mismas soluciones sobre electrodo de platino el tiempo de formación de la capa doble generalmente no excede de fracciones millonésimas del segundo. Las dificultades que entrañan la determinación e interpretación de la transferencia parcial de la carga durante la adsorción específica de los iones, son una de las causas de que el cuadro que ofrece el modelo de la estructura de la capa doble sobre metales del grupo de platino se halla considerablemente menos estudiado

que el que ofrecen los electrodos del tipo de mercurio, plomo y bismuto.

Otra causa reside en que sobre los metales del grupo de platino dentro de intervalos determinados del potencial se efectúa adsorción del hidrógeno a costa de las reacciones:

$$H_3O^+ + \bar{e} \rightarrow H_{ads} + H_2O \text{ (soluciones ácidas)}$$

$$H_2O + \bar{e} \rightarrow H_{ads} + OH^- \text{ (soluciones alcalinas)}$$

o adsorción del oxígeno a costa de las reacciones:

$$H_2O - 2\bar{e} \rightarrow O_{ads} + 2H^+ \text{ (soluciones ácidas)}$$

$$2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow O_{ads} + H_2O \text{ (soluciones alcalinas)}$$

La zona de los potenciales de adsorción del hidrógeno se llama región de hidrógeno y la de los potenciales de adsorción del oxígeno, región de oxígeno. Estas se pueden establecer midiendo las *curvas de carga* de los metales del grupo del platino, o sea, las dependencias entre la cantidad de la electricidad aplicada al electrodo y el potencial del mismo. La fig. 68 expone la curva de carga típica. Las regiones de hidrógeno y oxígeno están separadas por la llamada región de «capa doble» en la cual la electricidad suministrada al electrodo se consume fundamentalmente en la variación de la carga de la capa eléctrica doble. La presencia sobre la superficie de átomos adsorbidos de hidrógeno o de oxígeno, cuyo enlace con la superficie del metal resulta además polar, complica la distribución del potencial en la capa eléctrica doble y también la dependencia entre la carga de la capa doble y el potencial (véase la fig. 50). La disminución de la carga positiva al ser grandes los $\varphi_0$ positivos se vincula con

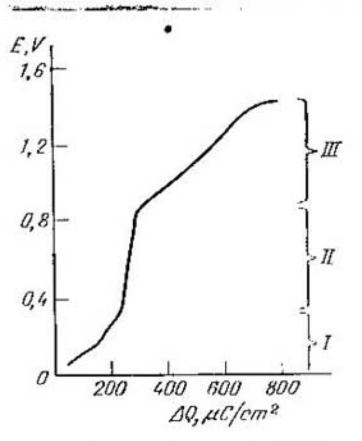



Fig. 68. Curva de carga del electrodo de platino en $H_2SO_4$ 1 N:
*I*, región de hidrógeno; *II*, región de la capa doble; *III*, región de oxígeno

la adsorción del oxígeno y el desplazamiento de los aniones adsorbidos. El plató en la curva si $q$ son negativos, corresponde a los llenados extensos de la superficie por el hidrógeno adsorbido. Ya que la adsorción de hidrógeno y oxígeno depende del pH, la estructura de la capa eléctrica doble sobre metales del grupo del platino depende también del pH de la solución. La adsorción de hidrógeno, así como la de oxígeno en llenados de oxígeno poco extensos de la superficie resultan procesos reversibles. Por eso para describir la influencia recíproca de los iones de la capa doble y los átomos de hidrógeno y oxígeno se puede emplear la ecuación termodinámica de Gibbs (A. N. Frumkin y colaboradores).

El modelo elemental que describe la estructura de la capa eléctrica doble en presencia de los compuestos orgánicos activos superficialmente es el de dos condensadores paralelos (A. N. Frumkin, B. B. Damaskin). Conforme a éste la carga de la superficie del electrodo se suma aditivamente de la carga de la superficie libre y carga de la superficie totalmente cubierta por la sustancia orgánica:

$$q = q_0 (1 - \theta) + q'\theta, \qquad \text{(VII.44)}$$

donde $\theta$ es el grado de llenado de la superficie por la sustancia orgánica; $q_0$, el valor de la carga de la superficie si $\theta = 0$; $q'$, el valor de $q$ si $\theta = 1$. La magnitud $q_0$ se calcula integrando la curva de la capacidad en solución de fondo pura

$$q_0 = \int_0^{\varphi_0} C_0 \, d\varphi_0, \qquad \text{(VII.45)}$$

y para calcular $q'$ se utiliza la fórmula

$$q' = C' (\varphi_0 - \varphi_N), \qquad \text{(VII.46)}$$

donde $C' = \text{const}$ es la capacidad límite cuando $\theta = 1$; $\varphi_N$ el salto límite de adsorción del potencial igual al desplazamiento del potencial de la carga nula al pasar de $\theta = 0$ a $\theta = 1$. Para relacionar el grado de llenado con la concentración en volumen de la sustancia orgánica $c$ se emplea la *isoterma de Frumkin*

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta), \qquad \text{(VII.47)}$$

donde $a$ es el parámetro de interacción intermolecular en la capa de adsorción (la constante de atracción); $B$ la constan-

te del equilibrio de adsorción. Suponiendo que la adsorción de la sustancia orgánica se localice dentro de los límites de

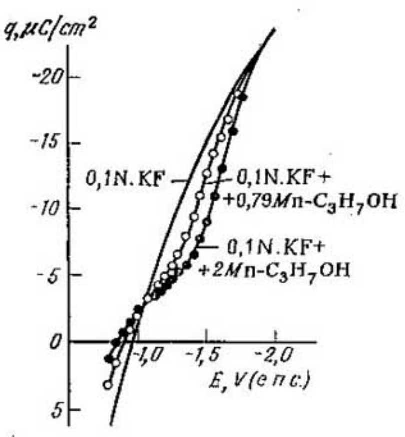



Fig. 69. Dependencia entre la carga de la superficie del electrodo de cadmio y su potencial en soluciones diferentes

la monocapa, entonces $\Gamma = \Gamma_\infty \theta$, donde $\Gamma_\infty$ es la concentración superficial límite que responde a $\theta = 1$. En estas condiciones la ecuación fundamental de la electrocapilaridad (VII.18) toma la forma

$$d\sigma = -q\,dE - RT\Gamma_\infty \theta d \ln c. \qquad \text{(VII.48)}$$

Por cuanto $d\sigma$ es la diferencial total, entonces de la ecuación (VII.48) se deduce, que

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E = -RT\Gamma_\infty \left(\frac{\partial \ln c}{\partial E}\right)_\theta \qquad \text{(VII.49)}$$

y luego teniendo en cuenta la ecuación (VII.47)

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E = RT\Gamma_\infty \frac{d \ln B}{dE} = RT\Gamma_\infty \frac{d \ln B}{d\varphi_0}. \qquad \text{(VII.50)}$$

Utilizando las correlaciones (VII.44) — (VII.46) para hallar la derivada $(\partial q/\partial \theta)_E$, obtenemos

$$\frac{d \ln B}{d\varphi_0} = -\frac{q_0 + C'(\varphi_N - \varphi_0)}{RT\Gamma_\infty}, \qquad \text{(VII.51)}$$

que después de integrar dentro de los límites desde $\varphi_0 = 0$ hasta $\varphi_0$ da

$$B = B_0 \exp\left[-\frac{\int_0^{\varphi_0} q_0\, d\varphi_0 + C'\varphi_0(\varphi_N - \varphi_0/2)}{RT\Gamma_\infty}\right], \quad \text{(VII.52)}$$

donde $B_0$ es el valor de $B$ si $\varphi_0 = 0$

Mediante las ecuaciones (VII.47) y (VII.52) se puede calcular cómo depende $\theta$ del potencial del electrodo en diferentes concentraciones de la sustancia orgánica y luego, mediante la fórmula (VII.44) se pueden hallar las curvas correspondientes de la carga. La fig. 69 expone la comparación de las curvas $q$, $E$, calculadas de tal modo, con los datos obtenidos integrando las curvas experimentales de capacidad de un electrodo de cadmio en KF 0,1 N con diferentes adiciones de alcohol $n$-propílico. La exacta concordancia entre el cálculo y el experimento indica que los supuestos fundamentales de la teoría son correctos.

La adsorción de sustancias orgánicas, en electrodos de metales del grupo del platino generalmente ofrece un carácter irreversible y va acompañado de ruptura de enlaces C—H e incluso C—C. Por eso no se les pueden aplicar las nociones de modelo de estructura de la capa doble en presencia de compuestos ogránicos expuestos.

# *Capítulo VIII*

# FUNDAMENTOS DE CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

## 1. Característica general de procesos electroquímicos

Si a través de un circuito electroquímico pasa una corriente eléctrica $I$, la tensión $E_I$ en los extremos del circuito no será igual a su f.e.m., o sea, $E_I \neq E_{I=0}$. Si además el circuito funciona como fuente de corriente que consume su energía en carga exterior, $E_I < E_{I=0}$ y si el circuito funciona como electrolizador, o sea, utiliza energía eléctrica suministrada del exterior para realizar las transformaciones químicas de las sustancias, $E_I > E_{I=0}$. La potencia $IE_I$ realizada de la fuente de la corriente resulta menor que su

potencia máxima teórica $IE_{I=0}$; la potencia $IE_I$ que se consume al realizar la electrólisis es mayor que la potencia $IE_{I=0}$ teóricamente indispensable. De este modo cuando funcionan los sistemas electroquímicos, el rendimiento es inferior al 100%.

La diferencia absoluta $E_I - E_{I=0}$ consta, en primer lugar, de la caída ohmica de la tensión dentro de la célula electroquímica (entre el cátodo y el ánodo) $E_{ohm} = IR_{circuito}$ ($R_{circuito}$ es la resistencia interior del circuito) y, en segundo, de las polarizaciones del cátodo $\Delta E_c$ y el ánodo $\Delta E_a$. La polarización de cada uno de los electrodos es la variación del potencial galvánico en la superficie de separación electrodo—solución en comparación con su valor de equilibrio, provocada por el paso de la corriente eléctrica. La corriente eléctrica, a su vez, está relacionada con el transcurso del proceso electródico (corriente de Faraday) y con la carga de la capa doble (corriente de carga). Si las propiedades de la capa superficial no varían en el tiempo, entonces la corriente que pasa a través del electrodo se determina sólo por la velocidad del proceso electródico propio y por las dimensiones del electrodo. En tales condiciones la densidad de la corriente $i = I/s$ ($s$ es la superficie del electrodo) es la medida de la velocidad de la reacción electroquímica. La velocidad final del proceso electroquímico condiciona la polarización del electrodo y por lo tanto es cierta función de la densidad de la corriente: $\Delta E = \Delta E(i)$. La dependencia funcional entre $\Delta E$ e $i$ (o $i$ y $\Delta E$) se denomina *característica de polarización.* La tarea de la cinética electroquímica consiste en establecer las leyes, a las cuales obedecen las características de polarización, para regular a voluntad las velocidades de los procesos electródicos. Este problema posee extrema importancia por cuanto la disminución de la polarización para una densidad de corriente dada permite aumentar considerablemente el rendimiento de los sistemas electroquímicos.

A diferencia de la reacción química homogénea corriente que transcurre en todos los puntos en el seno de una solución con sustancias reaccionantes, la reacción electroquímica transcurre en la superficie de separación entre el electrodo y la solución, o sea, es una reacción heterogénea, de donde se deduce que cualquier proceso electródico siempre posee una serie de etapas consecutivas: primero, la sustancia reaccionante debe acercarse al electrodo, luego debe producirse la

etapa propiamente electroquímica, relacionada con el transporte de electrones o iones a través de la superficie de separación interfasial (*la etapa descarga—ionización*) y, por fin, los productos obtenidos de la reacción deben alejarse de la superficie del electrodo para dejar el lugar libre a nuevas porciones de sustancia reaccionante. Las etapas primera y tercera obedecen a las mismas leyes y se denominan *etapas de transporte de masa*. Estas y las de descarga—ionización figuran en todos los procesos electródicos sin excepción. Además de ellas aparecen otras etapas durante las reacciones electroquímicas. Así, las reacciones electródicas se complican con reacciones químicas en el seno de la solución o sobre la superficie del electrodo, en las cuales puede participar la sustancia inicial o el producto de la reacción electroquímica:

$$A \longrightarrow O \xrightarrow{+n\bar{e}} R \longrightarrow B$$

La etapa de transformación de la sustancia A en sustancia O se denomina de reacción química precedente y la de transformación de R en B, reacción química posterior. Con frecuencia los procesos electródicos se complican con la etapa de formación de nueva fase. Así, durante la electroprecipitación de los metales se produce la etapa de formación de los núcleos de cristalización y durante el desprendimiento electroquímico de los gases, la de creación de las burbujas de los gases. En el transcurso del proceso electroquímico puede efectuarse un desplazamiento de las partículas por la superficie del electrodo (la etapa de difusión superficial) desde los centros, donde se realiza la descarga, hasta algunos otros, que son energéticamente más ventajosos para el producto de la reacción. Si la superficie del electrodo tiene carga igual a la de la partícula reaccionante, el campo eléctrico de la capa doble impide la adsorción de dicha partícula y es imprescindible tomar en consideración la etapa de entrada de la partícula reaccionante en la capa eléctrica doble.

La velocidad del proceso constituido por una serie de etapas consecutivas se determina por la velocidad de la etapa más lenta, lo que se comprende fácilmente utilizando el siguiente modelo hidrodinámico. Supongamos que dos recipientes llenos de agua se comunican entre sí por un sistema de tubos de diferente diámetro unidos en serie (fig. 70). La condición de equilibrio de tal sistema es la igualdad de los niveles del agua en los recipientes $A$ y $B$. Si se eleva el nivel en el recipiente $A$, surgirá un salto de pre-

sión $\Delta p$ y el agua del recipiente $A$ comienza a correr al recipiente $B$. La magnitud del salto de presión $\Delta p$ es análoga a la polarización del electrodo $\Delta E$ en un sistema electroquímico y la velocidad con que el agua corre es análoga a la de la reacción electródica $i$. Cada tubo de conexión simula además una etapa determinada del proceso electroquímico. La

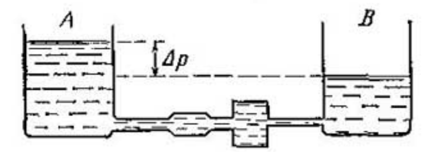



**Fig. 70.** Modelo hidrodinámico de una reacción electroquímica de muchas etapas

velocidad con que corre el agua del recipiente $A$ al $B$ se determina por la intensidad máxima de flujo del tubo más estrecho, en este tubo limitador se concentra fundamentalmente el salto de presión $\Delta p$ constituido por los saltos en cada uno de los tubos: $\Delta p \approx \Delta p_{lím}$. De modo análogo la velocidad total del proceso electródico se determina por la etapa limitadora y la polarización total por $\Delta E \approx \Delta E_{lím}$.

Para determinar la etapa limitadora se comparan las regularidades del proceso electródico estudiado con las regularidades características de diferentes etapas. Además, para medir la polarización se utiliza una célula electroquímica de tres electrodos (véase la fig. 49) que permite determinar la variación de un potencial galvánico aisalado y la velocidad del proceso electródico se mide con la ayuda de aparatos que fijan la corriente eléctrica. Una vez determinada la etapa limitadora, variando de modo correspondiente las condiciones del proceso electródico, se puede variar su velocidad en la dirección necesaria. La etapa dada resulta limitadora sólo en determinadas condiciones, y la variación de éstas (por ejemplo, la variación de la polarización) puede conducir a un cambio de la etapa limitadora. Después de esto la variación del parámetro, del cual dependía en alto grado la velocidad del proceso electródico puede dejar de ejercer influencia notable sobre ésta.

Así pues, para dirigir la velocidad de los procesos electroquímicos es indispensable determinar la etapa limitadora y conocer las regularidades a las cuales ésta obedece.

## 2. Característica de polarización en condiciones de etapa limitadora de transporte de masa

El transporte de las sustancias reaccionantes en condiciones de reacción electroquímica se puede realizar mediante tres mecanismos. El fundamental es la difusión molecular, o sea, el desplazamiento de las partículas de la sustancia bajo la acción del gradiente de concentración. La concentración de las sustancias reaccionantes al pasar la corriente eléctrica a través de la superficie de separación electrodo—solución decae cerca de la superficie elevándose simultáneamente la concentración de los productos de la reacción. Surgen gradientes de concentración que conducen a la difusión de la sustancia descargada desde el seno de la solución hacia el electrodo y a la de los productos de la reacción desde la superficie del electrodo hacia el seno de la solución o el de la fase metálica (por ejemplo al formarse la amalgama durante la descarga de iones $Tl^{+}$ sobre un electrodo de mercurio). Por cuanto el transcurso de una reacción electroquímica siempre va acompañado de variaciones de concentración cerca de la superficie del electrodo, se observa difusión molecular en todos los procesos electródicos sin excepción, en tanto que otros mecanismos de transporte de masa pueden superponerse al proceso de difusión o incluso ni siquiera llegar a realizarse. Por eso la parte de la cinética electroquímica que estudia las regularidades de la etapa de transporte de masa se llama cinética de difusión.

El segundo mecanismo de transporte de masa —*migración*— se relaciona con el desplazamiento de partículas cargadas bajo la acción del campo eléctrico creado a costa de la caída óhmica del potencial al pasar la corriente eléctrica a través de la solución. Durante los procesos catódicos la migración acelera el suministro de cationes hacia la superficie del electrodo y frena el transporte de aniones. En la primera aproximación* el mecanismo de migración no se refleja en el desplazamiento de partículas no cargadas. Creando el exceso del electrólito indiferente extraño (fondo) se puede disminuir bruscamente la caída óhmica del potencial en la solución y con esto eliminar la migración.

---

* Esto es exacto, si se puede prescindir del transporte de moléculas neutras, generalmente polares, junto con las capas de solvatación de los iones que surgen a consecuencia de la reacción.

El tercer mecanismo de transporte de masa es la *convección*, o sea, el transporte de la sustancia junto con el flujo del líquido en movimiento. En condiciones naturales la convección surge como resultado del gradiente de la densidad de la solución que, a su vez, es consecuencia de las variaciones de la concentración en la capa superficial o está relacionada con el calentamiento del espacio próximo al electrodo al pasar la corriente eléctrica. La convección natural también puede ser provocada por los productos gaseosos desprendidos durante las reacciones electródicas. La convección artificial se obtiene removiendo el electrólito o girando el propio electrodo. La convección no puede eliminar la difusión ya que la velocidad del movimiento del líquido, al acercarse al electrodo, con respecto a su superficie decae, y el gradiente de concentración aumenta. Por eso, en el proceso de transporte de masa el mecanismo de difusión juega un papel tanto mayor cuanto más cerca se encuentra a la superficie.

Supongamos que creadas condiciones especiales se excluyan de la electrólisis la migración y la convección, y que la difusión de la sustancia reaccionante se realice sólo a lo largo de la coordenada $x$ perpendicular a la superficie del electrodo. En tales condiciones la cantidad de sustancia que se difunde a través del área unitaria en unidad de tiempo, o sea, el flujo de difusión se determinará por la fórmula:

$$j_{\mathrm{d}} = -D\,\frac{\partial c}{\partial x}, \qquad \text{(VIII.1)}$$

donde $D$ es el coeficiente de difusión. Hagamos coincidir este área con la superficie del electrodo ($x = 0$) y supongamos que toda la sustancia que se acerca al electrodo entre inmediatamente en la reacción química. Este supuesto equivale al de que la etapa limitadora sea la de transporte de masa (de difusión). En estas condiciones conforme a la ley de Faraday obtendremos:

$$i = -nF\,(j_{\mathrm{d}})_{x=0} = nFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}. \qquad \text{(VIII.2)}$$

El signo « — » delante de $nF\,(j_{\mathrm{d}})_{x=0}$ se ha elegido conforme al supuesto de que la corriente catódica sea positiva.

La ecuación (VIII.2) se denomina primera ecuación fundamental de la cinética de difusión y relaciona la velocidad del proceso electródico con la distribución de la concentra-

ción en las proximidades de la superficie del electrodo. La segunda ecuación fundamental de la cinética de difusión es la de Nernst, cierta cuando pasa la corriente eléctrica, ya que en tal caso no se altera el equilibrio electródico. En condiciones de etapa limitadora de transporte resulta desequilibrada cierta capa de la solución (o capa de la amalgama) cerca de la superficie del electrodo en la cual la concentración de sustancias reaccionantes varía desde el valor $c_i^0$ en el seno hasta $c_i^s$ cerca de la superficie (la llamada *capa difusa*, que se debe distinguir de la parte de difusión de la capa doble). Para determinar el potencial del electrodo al pasar la corriente en la ecuación de Nernst se introduce la concentración de la sustancia reaccionante cerca de la superficie del electrodo. De este modo, si el proceso transcurre sobre un electrodo de primera especie,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i^s. \qquad \text{(VIII.3)}$$

Pero si el proceso electródico del tipo $0 + n\bar{e} \rightleftarrows R$ va acompañado de formación del producto R que se difunde en el seno de la solución o en el de la fase metálica (al formarse la amalgama),

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0^s}{c_R^s}. \qquad \text{(VIII.4)}$$

Precisamente la diferencia entre la concentración $c_i^s$ y $c_i^0$ provoca el desplazamiento del potencial de su valor de equilibrio $E_e$. Por ejemplo, para un electrodo de primera especie

$$\Delta E = E - E_e = \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i^s\right) - \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i^0\right) =$$

$$= \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_i^s}{c_i^0}. \qquad \text{(VIII.5)}$$

Por eso la polarización $\Delta E$ en condiciones de etapa limitadora de transporte de masa se denomina *polarización de concentración*.

Para hallar las magnitudes $c_i^s$ es indispensable conocer la distribución de la concentración de las sustancias reaccionantes cerca de la superficie del electrodo plano, o sea, la función $c_i(x)$. Generalmente se supone que $c_i^s = c_i(x =$

$= 0$) aunque la magnitud $c_i^s$ es la concentración de la sustancia $i$ en la superficie de separación de la capa difusa y la parte de difusión de la capa doble. Sin embargo, si la concentración del electrólito de fondo $\geqslant 0,1$ equiv.g/l, entonces el grosor de la parte de difusión de la capa doble es considerablemente menor que el de la capa difusa y el error que introduce el supuesto $c_i^s = c_i$ $(x = 0)$ resulta insignificante.

De este modo la primera y la segunda ecuaciones fundamentales de la cinética de difusión relacionan la corriente y la polarización de concentración con la distribución de la concentración de las sustancias reaccionantes cerca de la superficie del electrodo. Para hallar esa distribución es indispensable resolver la ecuación diferencial (o un sistema de ecuaciones diferenciales) de tipo

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}. \tag{VIII.6}$$

La correlación (VIII.6) es conocida bajo el nombre de la segunda ley de difusión de Fick; durante la etapa limitadora de transporte de masa esta ley juega el papel de la tercera ecuación fundamental de la cinética de difusión.

El modo general de hallar la característica de polarización en condiciones de cinética de difusión es el siguiente: se toma como inicial la ecuación (VIII.6) o un sistema de ecuaciones de este tipo, escrita para diferentes $i$—ésimos componentes. Para resolver cada una de estas ecuaciones es indispensable fijar una condición inicial y dos condiciones de frontera determinadas por el método del experimento. Así, por ejemplo, fijando mediante un aparato electrónico especial —el potenciostato— el impulso del potencial conforme a las ecuaciones (VIII.3) o (VIII.4), se controla cómo depende la concentración superficial $c_i$ $(x = 0)$ del tiempo. Otra condición de frontera que corresponde a $x \to \infty$, se determina por las concentraciones en volumen dadas $c_i^0$ de las sustancias reaccionantes. La solución de la ecuación (VIII.6) nos da la dependencia $c_i$ $(x, t)$. Diferenciando esta dependencia con respecto a $x$ se halla el gradiente de concentración $\partial c_i/\partial x$, y luego su valor particular cerca de la superficie del electrodo $(\partial c_i/\partial x)_{x=0}$. Después mediante la ecuación (VIII.2) se puede calcular la densidad de la corriente $i$. Por otra parte, del valor particular de la función $c_i$ $(x, t)$ si $x = 0$, utilizando la ecuación (VIII.3) o (VIII.4)

(depende del tipo del proceso electródico), se calcula el potencial del electrodo $E$, que corresponde a la corriente $i$. De este modo, se establece la relación entre la corriente y el potencial, o sea, la curva de polarización. En una serie de casos elementales se puede obtener la dependencia entre $i$ y $E$ en forma analítica, pero para condiciones de frontera más complejas la relación entre la corriente y el potencial se obtiene en forma paramétrica o gráfica.

El modo general expuesto de resolver los problemas de la cinética de difusión lo explica el esquema:

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} \rightarrow \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{x=0} \xrightarrow{\text{Ecuación (VIII.2)}} i$$

$$\left.\begin{array}{r}\text{Ecuación (VIII.6)}\\ +\ \text{condiciones}\\ \text{iniciales y de}\\ \text{frontera}\end{array}\right\} \rightarrow c_i(x,\ t) \quad \begin{array}{c}\nearrow \\ \searrow\end{array} \qquad \begin{array}{c}i\\ \uparrow\\ \text{relación buscada}\\ \downarrow\\ \text{E}\end{array}$$

$$c_i\ (0,\ t) \xrightarrow{\text{Ecuación (VIII.3) o (VIII.4)}} \nearrow$$

Veamos la solución de los problemas de la cinética de difusión en el ejemplo más sencillo, cuando el proceso de

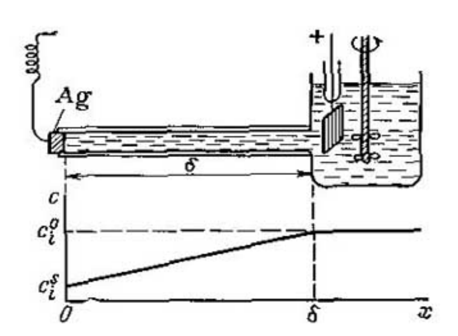



Fig. 71. Esquema de la célula y de la distribución de las concentaciones de la sustancia reaccionante en la capa de difusión durante la difusión estacionaria

electroprecipitación del metal se limita por la difusión estacionaria de los iones de éste hacia la superficie del electrodo. Las condiciones de la difusión estacionaria se pueden realizar en el sistema expuesto en la fig. 71. El tubo capilar de

longitud δ a cuyo extremo está soldado el electrodo de plata está unido a un recipiente grande que contiene la parte fundamental del electrólito $AgNO_3 + KNO_3$. El exceso de $KNO_3$ elimina el efecto de migración y el tubo capilar en el cual se localiza la capa de difusión, elimina la convección natural y artificial en ella. Por otra parte, merced a la agitación de la solución, en el recipiente grande la concentración de los iones $Ag^+$ cerca del extremo derecho del tubo capilar permanece constante e igual a $c^0_{Ag^+}$ (ya que se puede menospreciar la cantidad de iones $Ag^+$ descargados en comparación con la cantidad total de los mismos en la solución). La difusión estacionaria presupone que $\partial c_i/\partial t = 0$. Por consiguiente, conforme a la ecuación (VIII.6) en condiciones de difusión estacionaria $\partial^2 c_i/\partial x^2 = 0$ y

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} = \text{const} = \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}. \qquad \text{(VIII.7)}$$

De este modo, utilizando la ecuación (VIII.2), obtenemos

$$i = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}. \qquad \text{(VIII.8)}$$

De la correlación (VIII.8) se deduce que la corriente catódica puede aumentar sólo hasta cierto límite, cuando la concentración $c_i^s$ se hace nula. Esta *corriente de difusión límite* es igual a

$$i_d = nFD_i c_i^0/\delta. \qquad \text{(VIII.9)}$$

Dividiendo la ecuación (VIII.8) entre (VIII.9) obtenemos la fórmula

$$c_i^s/c_i^0 = 1 - i/i_d, \qquad \text{(VIII.10)}$$

cuya sustitución en la ecuación (VIII.5) da

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right). \qquad \text{(VIII.11)}$$

La ecuación (VIII.11) da la expresión analítica para la relación buscada entre la corriente y la polarización. Sin embargo es más idóneo expresar la dependencia entre $i$ y $\Delta E$ en forma explícita:

$$i = i_d\left[1 - \exp\left(\frac{nF}{RT}\Delta E\right)\right]. \qquad \text{(VIII.12)}$$

De la ecuación (VIII.12) se deduce que para $\Delta E = 0$ $i = 0$; si $\Delta E$ son grandes y negativas, la corriente $i \to i_d$, y para pequeñas alteraciones del equilibrio, cuando $|\Delta E| \ll \ll \frac{RT}{nF}$,

$$i \approx i_d \left(1 - 1 - \frac{dF}{RT} \Delta E\right) = -\frac{i_d nF}{RT} \Delta E. \qquad \text{(VIII.13)}$$

Cuando son grandes $\Delta E$ positivos, conforme a la ecuación (VIII.12) se debe esperar una elevación exponencial ilimitada de la corriente anódica*. La forma general de la curva de polarización calculada mediante la ecuación (VIII.12)

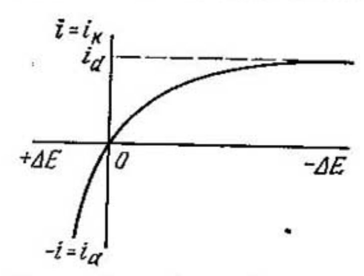



Fig. 72. Dependencia entre la corriente y la polarización de concentración al descargarse los iones del metal en igual metal

se expone en la fig. 72. El aumento ilimitado de la corriente anódica si son grandes $\Delta E > 0$ también supone una elevación ilimitada de la concentración superficial de los iones del metal $c_i^s$ en el proceso de disolución anódica del electrodo. En los sistemas reales el aumento de la corriente anódica está limitado por la saturación de la solución con los productos de electrólisis (en el caso estudiado por la solubilidad de $AgNO_3$). En cuanto a la corriente catódica límite, esta deducción teórica la confirman los datos experimentales.

Desde el punto de vista práctico las condiciones de realización del proceso electródico en presencia de la difusión estacionaria sin agitación (véase la fig. 71) no son aplicables debido a que muy largamente se establece la etapa

---

* Conforme a la condición de elección de los signos la corriente anódica corresponde a valores negativos de $i$.

estacionaria. Por eso en la práctica el proceso electródico se realiza bien en condiciones estacionarias removiendo el electrólito o en condiciones no estacionarias. Al estudiar la cinética electroquímica en el primer caso es de gran importancia el método de electrodo de disco giratorio y en el segundo, el método polarográfico y un grupo de métodos de relajación.

### 3. Método de disco giratorio

La parte activa del electrodo de disco giratorio (fig.73) es un disco metálico, que está prensado (o soldado) en una envoltura aislante. Con un electromotor se hace girar al disco alrededor del eje que pasa vertical y exactamente por su centro. El disco se polariza de una fuente exterior de corriente, a través de un conductor metálico.

Al girar el electrodo el líquido que está en contacto con el centro del disco se arroja hacia sus extremos y de abajo hacia el centro del electrodo llegan nuevos flujos de la solución. En estas condiciones, conforme a la teoría hidrodinámica, durante un régimen laminar de agitación cerca del electrodo de disco giratorio se forma una capa de frontera de grosor constante $\delta_{fr}$, en la cual se efectúa una variación monótona de la velocidad del movimiento del líquido con respecto a la superficie del electrodo. Cuanto más cerca se halle de la superficie del electrodo, tanto menor es la velocidad del flujo del líquido con respecto al disco y tanto mayor es el papel que juega la difusión en el suministro de sustancias reaccionantes y en la desviación de los productos de la reacción. Así pues, la distribución de la concentración de las sustancias reaccionantes cerca de la superficie del electrodo de disco giratorio se determina por la difusión en el líquido móvil. La función $c_i\ (x)$ que se obtiene resolviendo la ecuación diferencial correspondiente no puede presentarse en forma analítica y se expresa generalmente en forma de una serie rápidamente convergente. Si se diferencia esta función y luego se sustituye el valor particular de la derivada $(\partial c_i/\partial x)_{x=0}$ en la ecuación (VIII.2), se obtiene la fórmula

$$i = 0{,}62 \cdot 10^5 nFD_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_i^0 - c_i^s) \qquad \text{(VIII.14)}$$

donde $\omega$ es la velocidad angular de rotación del electrodo, $\nu$ es la viscosidad cinemática de la solución. El coeficiente

$0,62 \cdot 10^5$ corresponde a las dimensiones $[i] = A/m^2$; $[D_i] = [\nu] = m^2/s$; $[c_i] = mol/m^3$ y $[\omega] = rad/s$. La ecuación (VIII.14) es cierta si hay exceso del electrólito de fondo y se puede menospreciar el efecto de la migración. La precisión teórica de la ecuación (VIII.14) es de $\sim 3\%$, pero prácticamente a causa de efectos límite que aumentan un poco las

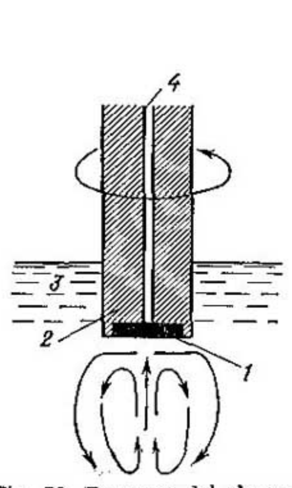



Fig. 73. Esquema del electrodo de disco giratorio:
*1*, metal principal del electrodo; *2*, envoltura aislante del electrodo; *3*, solución; *4*, derivador de corriente

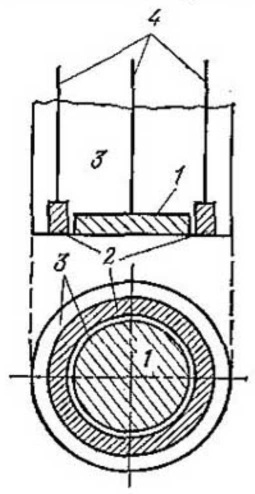



Fig. 74. Parte activa del electrodo de disco giratorio con anillo en el corte y por el lado transversal:
*1*, disco; *2*, anillo; *3*, envoltura de teflón; *4*, derivadores de corriente

corrientes medidas la concordancia de la fórmula (VIII.14) con los datos experimentales resulta aum más alta ($\sim 1\%$).

Si las polarizaciones catódicas son grandes cuando $c_i^s \to 0$, la corriente alcanza su valor límite:

$$i_d = 0,62 \cdot 10^5 nFD_i^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_i^0. \qquad \text{(VIII.15)}$$

Dividiendo la ecuación (VIII.14) entre (VIII.15) se puede de nuevo obtener la fórmula (VIII.10) y luego la ecuación de la curva de polarización (VIII.12). De este modo la agitación del electrólito no altera la forma de la curva de polarización en condiciones de la etapa limitadora de

transporte de masa, pero eleva considerablemente las corrientes medidas y disminuye bruscamente el tiempo de estabilización del estado estacionario (de muchas horas a fracciones de segundo).

El electrodo de disco giratorio, merced a la correlación matemática exacta para la densidad de la corriente, se emplea ampliamente para resolver diversos problemas prácticos. Así, en química analítica se utiliza la dependencia entre la corriente de difusión límite y la concentración de la sustancia reaccionante. Mediante el electrodo de disco giratorio se puede determinar el número $n$ de electrones que participan en un proceso electródico, lo que es especialmente importante cuando se trata de establecer el mecanismo de reacciones electródicas en las cuales participan sustancias orgánicas. Al determinar $n$ generalmente se comparan las corrientes de difusión límite para la sustancia en estudio y para alguna otra sustancia de estructura próxima (y, por consiguiente, en la magnitud $D_i$), cuyo mecanismo de electrorreducción es conocido. En este caso carecen de importancia algunas diferencias en los coeficientes de difusión ya que $n$ sólo posee valores de números enteros. Pero si la magnitud $n$ es conocida, la ecuación (VIII.15) puede utilizarse para el cálculo exacto del coeficiente de difusión de la sustancia reaccionante.

Con un electrodo de disco giratorio se puede establecer la naturaleza de la etapa limitadora del proceso electródico. Así, si la etapa de transporte de masa es más lenta, la corriente es directamente proporcional a $\sqrt{\omega}$. Pero si la etapa limitadora no está relacionada con el suministro de la sustancia reaccionante o su desviación, la corriente no depende de la velocidad de rotación del electrodo. En una serie de sistemas elevando $\omega$ se logra observar el traspaso de la etapa limitadora de transporte de masa a la etapa retardada de descarga o a una reacción química heterogénea retardada. En tales casos se puede establecer por la dependencia entre la corriente y $\omega$ el orden $p$ de la reacción heterogénea y su velocidad límite $i_{\text{lím}}$ con un potencial dado del electrodo. Realmente,

$$i_{\text{lím}} = k\,(c_i^0)^p, \qquad \text{(VIII.16)}$$

y la corriente medida

$$i = k\,(c_i^s)^p. \qquad \text{(VIII.17)}$$

Dividiendo la ecuación (VIII.17) entre (VIII.16) y sustituyendo la relación $c_i^s/c_i^0$ por la expresión (VIII.10), obtenemos

$$\frac{i}{i_{\text{lim}}} = \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^p = \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)^p, \qquad \text{(VIII.18)}$$

donde $a = 0{,}62 \cdot 10^5 nFD_i^{2/3}\nu^{-1/6}c_i^0$. La ecuación (VIII.18) se puede expresar en forma logarítmica:

$$\log i = \log i_{\text{lim}} + p \log\left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right). \qquad \text{(VIII.19)}$$

Conforme a la ecuación (VIII.19) la dependencia entre $\log i$ y $\log\,(1 - i/a\sqrt{\omega})$ es una línea recta, cuya inclinación da el orden $p$ de la reacción y el segmento que se recorta en el eje de ordenadas es igual a $\log i_{\text{lim}}$.

A. N. Frumkin y L. N. Nekrasov propusieron en 1958 una nueva variante de electrodo giratorio: el electrodo de disco giratorio con anillo (fig. 74). Disco y anillo son eléctricamente independientes ya que están separados por una junta delgada de material aislante constituyendo mecánicamente un todo y girando alrededor de un solo eje. Los productos de la reacción que se forman sobre el disco luego pasan, junto con el flujo del líquido, por delante del anillo y pueden fijarse sobre éste mediante unas corrientes de reducción o de oxidación. Si el producto de la reacción es estable, la relación de la corriente en el anillo $I_a$ con respecto a la del disco $I_d$ da cierto coeficiente $N$ que se determina sólo por los radios del disco y del anillo (interior y exterior). Pero si el producto de la reacción es inestable, la relación $I_a/I_d < N$, ya que la parte del producto a costa de las transformaciones químicas, resulta en el sentido electroquímico inactiva. Es fácil comprender que la relación $I_a/I_d$ será tanto menor, cuanto mayor sea la constante de inestabilidad y menor la velocidad de rotación del electrodo. La teoría cuantitativa del electrodo de disco giratorio con anillo fundada en la dependencia experimental entre $I_a/I_d$ y $\omega$ permite calcular las constantes de inestabilidad de los productos intermedios y mostrar su naturaleza. Tal información resulta extremadamente importante para el estudio de la cinética y del mecanismo de las reacciones electroquímicas de muchas etapas complejas.

## 4. Método polarográfico

El método polarográfico tiene como base el electrodo de gota de mercurio (fig. 75). Este consta de un capilar largo y estrecho en cuyo extremo periódicamente se forman y se desprenden pequeñas gotas de mercurio (de 1—2 mm de diámetro aproximadamente). La polarización de la gota se realiza respecto a un electrodo grande de mercurio en el fondo de la célula, y su potencial se mide con respecto a un

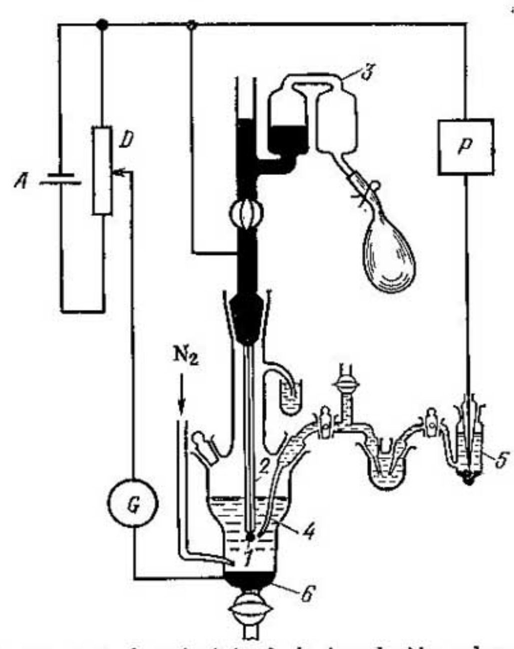



Fig. 75. Esquema de principio de la instalación polarográfica:
*A*, acumulador; D.T., divisor de la tensión; *P*, potenciómetro; *G*, galvanómetro; *1*, gota de mercurio creciente; *2*, capilar; *3*, sistema para regular la altura de la columna de mercurio; *4*, solución del electrólito; *5*, electrodo de referencia; *6*, electrodo de mercurio auxiliar

electrodo de comparación constante (generalmente un electrodo de calomelanos normal o saturado). La corriente en el circuito del electrodo de gota resulta ser función del tiempo. Por eso durante las mediciones la corriente se promedia respecto al período de goteo del electrodo. La dependencia

entre la corriente media $\bar{I}$ y el potencial $E$ se llama *polarograma*. El método polarográfico fue propuesto en 1922 por J. Heyrovsky. Más tarde se modificó varias veces y se halla ampliamente extendido.

Examinemos las correlaciones fundamentales del método polarográfico. La resolución de la ecuación (VIII.6), justa para un electrodo plano grande, cuando hay exceso de fondo y para las condiciones inicial y límite siguientes:

$$c_i(x,\ 0) = c_i^0;\ c_i(\infty,\ t) = c_i^0;\ c_i(0,\ t) = c_i^s = \text{const}$$

(o sea, $E = \text{const}$) conduce a la expresión

$$c_i(x,\ t) = c_i^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D_i t}} \exp(-z^2)\, dz. \quad \text{(VIII.20)}$$

Diferenciando la ecuación (VIII.20) respecto a $x$ y sustituyendo el valor particular de esta derivada si $x = 0$ en la ecuación (VIII.2), se obtiene

$$i = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\sqrt{\pi D_i t}}. \quad \text{(VIII.21)}$$

Comparando las fórmulas (VIII.21) y (VIII.8) llegamos a la conclusión de que la expresión $\delta_{ef} = \sqrt{\pi D_i t}$ en condiciones de difusión no estacionaria, cuando $E = \text{const}$, juega el papel de grosor efectivo de la capa de difusión. El sentido físico de la magnitud $\delta_{ef}$ lo explica la fig. 76, en la cual se exponen las dependencias entre $c_i(x,\ t)$ y $x$ calculadas mediante la ecuación (VIII.20). Si el radio de la gota de mercurio es $r \gg \delta_{ef}$, la fórmula (VIII.21) obtenida para el electrodo plano en primera aproximación se puede aplicar al cálculo de la densidad de la corriente también sobre electrodo esférico.

Para calcular la superficie de la gota creciente, se anotan dos expresiones para la masa de la gota:

$$Q = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 = mt, \quad \text{(VIII.22)}$$

donde $\rho$ es la densidad del mercurio; $m$ es la velocidad de salida de éste del capilar. De la correlación (VIII.22) se deduce que el radio de la esfera creciente es $r = (3\ \text{mt}/4\ \pi\rho)^{1/3}$ y su superficie es

$$s = 4\pi r^2 = 4\pi (3mt/4\pi\rho)^{2/3}. \quad \text{(VIII.23)}$$

De las ecuaciones (VIII.21) y (VIII.23) se puede obtener la expresión para la corriente que se dirige hacia el electrodo esférico:

$$I = is = 4\sqrt{\pi}\,(3/4\pi\rho)^{2/3}\,nFD_i^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}\,(c_i^0 - c_i^s). \quad \text{(VIII.24)}$$

La fórmula (VIII.24) es aproximada, ya que no toma en consideración la influencia del crecimiento de la gota sobre el grosor de la capa difusa. En realidad el grosor real de la capa difusa resulta menor que el calculado para un electrodo inmóvil, por cuanto la superficie de la gota se mueve

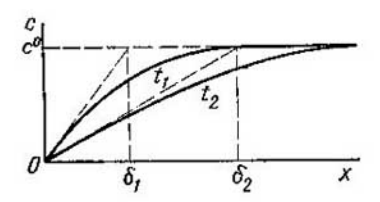



Fig. 76. Distribución de la concentración de la sustancia reaccionante cerca de la superficie del electrodo siendo constante el potencial para los momentos $t_1$ y $t_2$ después de iniciar la electrólisis ($t_1 < t_2$): $\delta_1$ y $\delta_2$, grosores efectivos de las capas de difusión

hacia el frente de difusión. Para obtener un resultado correcto se debe introducir en la fórmula (VIII.24) un coeficiente complementario igual a $\sqrt{7/3} \approx 1{,}525$ (D. Ilkovich, 1934). De este modo, a 25°C cuando $\rho = 13{,}534\cdot 10^3$ kg/m³, la expresión para la corriente que se dirige hacia el electrodo de gota de mercurio toma la forma:

$$I = 7{,}34\cdot 10^{-3} nFD_i^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}\,(c_i^0 - c_i^s), \quad \text{(VIII.25)}$$

donde el coeficiente $7{,}34\cdot 10^{-3}$ corresponde a las siguientes dimensiones: $[I]$ = A; $[nF]$ = c/mol; $[D_i]$ = m²/s; $[m]$ = = kg/s; $[t]$ = s y $[c_i]$ = mol/m³. Para determinar la magnitud media de la corriente durante el período de goteo $\tau$, utilizamos la ecuación

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau I(t)\,dt = \frac{A}{\tau}\int_0^\tau t^{1/6}\,dt = \frac{6A}{7}\,\frac{\tau^{7/6}}{\tau} = \frac{6}{7}A\tau^{1/6},$$

donde la constante $A$ une a todas las magnitudes que no dependen del tiempo. De este modo,

$$\bar{I} = 6{,}29\cdot 10^{-3} nFD_i^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}\,(c_i^0 - c_i^s). \quad \text{(VIII.26)}$$

Conforme a la ecuación (VIII.26) la corriente $\bar{\bar{I}}$ se puede relacionar con el transporte de masa tanto de la sustancia reaccionante $O$ como del producto de la reacción R. Sin embargo, en el último caso se debe tener en cuenta que $c_R^0 = 0$, que la difusión de la sustancia R va desde la superficie del electrodo y que, por consiugiente, en la fórmula (VIII.26) hay que cambiar el signo. Por eso,

$$\bar{I} = 6{,}29 \cdot 10^{-3} nFD_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_O^0 - c_O^s), \qquad \text{(VIII.27)}$$

$$\bar{I} = 6{,}29 \cdot 10^{-3} nFD_R^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_R^s. \qquad \text{(VIII.28)}$$

De las ecuaciones (VIII.27) y (VIII.28) se puede obtener fácilmente la expresión para la relación $c_O^s/c_R^s$:

$$c_O^s/c_R^s = (D_R/D_O)^{1/2} \cdot (\bar{I}_d - \bar{I})/\bar{I}, \qquad \text{(VIII.29)}$$

donde $\bar{I}_d$ es la corriente de difusión límite, que se dirige hacia el electrodo de gota de mercurio, igual a

$$\bar{I}_d = 6{,}29 \cdot 10^{-3} nFD_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_O^0. \qquad \text{(VIII.30)}$$

La sustitución de la expresión (VIII.29) en la ecuación (VIII.4) da

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_O} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) =$$

$$= E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right), \qquad \text{(VIII.31)}$$

donde $E_{1/2}$ es el potencial de la semionda determinado sólo por la naturaleza del sistema de oxidación-reducción. Respecto a la corriente se puede resolver la ecuación (VIII.31)

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp\left[ \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]}. \qquad \text{(VIII.32)}$$

La correlación (VIII.32) se llama ecuación de la onda catódica polarográfica de Heyrovsky—Ilkovich. El polarograma calculado mediante esta ecuación se expone en la fig. 77. Si $E = E_{1/2} \bar{I} = \bar{I}_d/2$; si $E \gg E_{1/2} \bar{I} \to 0$ y si $E \ll E_{1/2}$ la corriente $\bar{I} \to \bar{I}_d$. De este modo el polarograma experimental puede determinar el potencial de la semionda y la corriente de difusión límite. Por cuanto $E_{1/2}$ caracteriza al sistema a investigar, y $\bar{I}_d$ es proporcional a la concentración

en volumen de la sustancia reaccionante, el método polarográfico proporciona amplias posibilidades para realizar análisis cualitativo y cuantitativo. El mérito del método polarográfico reside en que éste permite realizar el análisis total de pequeñas cantidades de soluciones relativamente

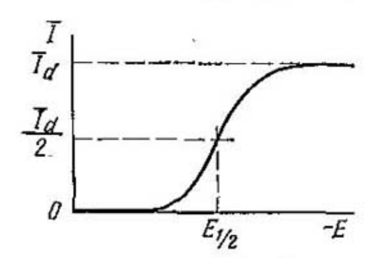



Fig. 77. Forma ideal del polarograma:
$\overline{I}_d$, corriente de difusión límite; $E_{1/2}$, potencial de la semionda

diluidas ($10^{-4}$ — $10^{-3}$ mol/l) y se puede utilizar para sistemas multicomponentes. El polarograma de tales sistemas es una curva multiescalonada (fig. 78) y cada escalón da la característica cualitativa y cuantitativa del componente

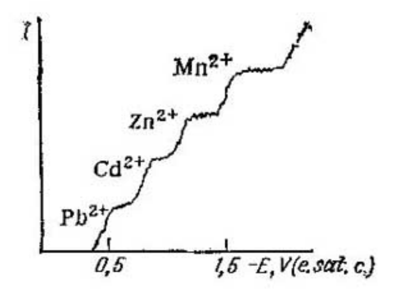



Fig. 78. Polarograma de la solución que contiene $10^{-3}$ equiv.g/l $Pb^{2+}$; $Cd^{2+}$; $Zn^{2+}$; $Mn^{2+}$ en presencia de KCl 1 N

correspondiente. La limitación de posibilidades analíticas del método polarográfico está relacionada con la corriente de carga de la capa eléctrica doble. Esta corriente es provocada por el aumento de la superficie de la gota, y, por consiguiente, también de la carga sumaria de la capa doble en el tiem-

po. Por eso en condiciones reales no toda la altura del polarograma, sino sólo una parte de ella que está condicionada por la corriente de la reacción, es proporcional a la concentración de la sustancia reaccionante. Si la corriente de la reacción se hace considerablemente menor que la de carga, la precisión del método polarográfico se reduce brúscamente.

Se puede utilizar el método polarográfico para explicar la naturaleza de la etapa limitadora. La masa de la gota que cae es $Q_\tau = m\tau$, por lo tanto $\tau = Q_\tau/m$ y de la ecuación (VIII.30) se deduce que la corriente de difusión límite es proporcional a $\sqrt{m}$. Conforme a la ley de Poiseuille la velocidad de salida del líquido (mercurio) del tubo cilíndrico es proporcional a la presión aplicada que en condiciones de polarografía se puede variar, variando la altura de la columna de mercurio $h_{Hg}$. De este modo, $m \sim h_{Hg}$ y si la velocidad del proceso electródico se determina por la etapa de transporte de masa, la corriente para $E = \text{const}$ es directamente proporcional a $\sqrt{h_{Hg}}$. Pero si $\overline{I}_d$ no depende de la altura de la columna de mercurio, la etapa limitadora no está relacionada con el suministro o la extracción de las sustancias reaccionantes.

En determinadas condiciones los polarogramas son alterados por máximos polarográficos cuya altura puede superar decenas e incluso centenares de veces la de la corriente de difusión límite. Se distinguen unos cuantos tipos de máximos. Los de primer género poseen la forma de pico claramente expresado y se observan con cargas positivas o negativas de la superficie en soluciones diluidas. Al aumentar la concentración del electrólito de fondo esos máximos desaparecen. Los máximos de segundo género, al contrario, están más intensamente expresados en soluciones concentradas del electrólito de fondo. Sus pendientes son más suaves, el valor máximo de la corriente se alcanza para el potencial de la carga nula. Los máximos están provocados por los movimientos tangenciales de la superficie de mercurio que provocan la agitación de la solución y la intensificación del suministro de la sustancia reaccionante al electrodo. Los movimientos tangenciales que producen máximos de primer género, están condicionados por la diferencia de potencial, y, por consiguiente, también por la diferencia de las tensiones de frontera de distintos segmentos de la gota, por ejemplo su cuello y su fondo, a consecuencia de la desigualdad de las líneas de la corriente que se dirige hacia estos

segmentos, y de las diferencias en las condiciones del surgimiento de la polarización de concentración. Produce máximos de segundo género la agitación mecánica del mercurio: el chorro de éste se mueve verticalmente hacia abajo hasta el fondo de la gota y después se dobla. Los máximos de primero y segundo género pueden eliminarse agregando a la solución sustancias orgánicas que se adsorban bien sobre el mercurio dentro de una amplia región de potenciales. La teoría de máximos polarográficos ha sido desarrollada en los trabajos de A. N. Frumkin y su escuela.

## 5. Teoría de descarga retardada y su argumentación actual

La etapa de transporte de masa es propia de cualquier proceso heterogéneo en tanto que la de traspaso de partículas cargadas (electrones o iones) a través de la superficie de separación electrodo—solución (etapa de descarga—ionización) es una etapa específicamente electroquímica. Actualmente está demostrado que la etapa de descarga—ionización de cualquier proceso electródico transcurre con velocidad finita. Se denomina teoría de descarga retardada la que describe las regularidades cinéticas de transporte de partículas cargadas a través de la superficie de separación interfasial.

Los supuestos sobre la lentitud del acto electroquímico de descarga ya fueron enunciados a fines del siglo XIX. Sin embargo sólo en 1930 M. Folmer y T. Erday-Grous expresaron la teoría de la descarga retardada en forma cuantitativa con respecto a la reacción concreta de desprendimiento electroquímico de hidrógeno. En 1933 dicha teoría fue perfeccionada por A. N. Frumkin quien tomó en consideración la influencia del campo eléctrico de la capa doble sobre el traspaso de partículas cargadas.

Supongamos que la velocidad de un proceso electródico de tipo

$$O + n\bar{e} \underset{\overleftarrow{i}}{\overset{\overrightarrow{i}}{\rightleftharpoons}} R \qquad (A)$$

se determina por la etapa de descarga—ionización. En estas condiciones la velocidad sumaria del proceso es igual a la diferencia de velocidades con las cuales la reacción (A)

transcurre de izquierda a derecha y de derecha a izquierda:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i}. \qquad \text{(VIII.33)}$$

Con un potencial de equilibrio cuando $i = 0$,

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0. \qquad \text{(VIII.34)}$$

La magnitud $i_0$ se llama *corriente de intercambio* (más exactamente, densidad de la corriente de intercambio). Si el potencial es más negativo que el de equilibrio, $\vec{i} > \overleftarrow{i}$ y a través del sistema pasa corriente catódica ($i > 0$). Pero si $E > E_e$, entonces $\overleftarrow{i} > \vec{i}$ y por el sistema pasa corriente anódica ($i < 0$). El desplazamiento del potencial determinado por el transcurso retardado de la etapa de descarga—ionización se llama *sobretensión* y se admite designarla por $\eta$. Según la determinación,

$$\eta = E_e - E, \qquad \text{(VIII.35)}$$

a la corriente catódica positiva le corresponde la sobretensión positiva. Durante la etapa limitadora de descarga—ionización se altera el propio equilibrio electródico, por lo que no puede utilizarse para calcular $E$ la ecuación de Nernst. Para la velocidad de los procesos directo e inverso, basándose en la teoría de velocidades absolutas de la reacción en primera aproximación, se pueden escribir las expresiones:

$$\vec{i} = nFkc_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{ads})} \exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}^{\neq}}{RT}\right) \qquad \text{(VIII.36)}$$

y

$$\overleftarrow{i} = nFkc_{\mathrm{R}}^{(\mathrm{ads})} \exp\left(-\frac{\Delta\overleftarrow{G}^{\neq}}{RT}\right), \qquad \text{(VIII.37)}$$

donde $k$ es la constante de velocidad; $\Delta\vec{G}^{\neq}$ y $\Delta\overleftarrow{G}^{\neq}$ las energías libres tipos de activación de la formación del complejo activado respectivamente para los procesos catódico y anódico; $c_i^{(\mathrm{ads})}$ las concentraciones de las sustancias reaccionantes en estado adsorbido, o sea, en la parte densa de la capa eléctrica doble o en la superficie de separación entre las capas densa y de difusión. Si el potencial en el lugar donde está situada la partícula reaccionante se designa por

$\psi_1^*$, entonces $c_i^{(\text{ads})}$ se puede calcular mediante la fórmula de Boltzmann

$$c_i^{(\text{ads})} = c_i^0 \exp\left(\frac{g_i - z_i F\psi_1}{RT}\right), \qquad \text{(VIII.38)}$$

donde $g_i$ es la energía libre tipo de la adsorción específica del i-ésimo componente; $z_i$, la carga del componente teniendo en cuenta su signo; $z_i F\psi_1$, la energía electrostática de adsorción del componente.

Para calcular la energía de activación veamos la dependencia entre la energía potencial del sistema y el curso de la reacción (fig. 79). La magnitud $\Delta\vec{G}^{\neq}$ es la energía potencial del estado intermedio (punto $A$) respecto al nivel cero del estado inicial, y $\Delta\overleftarrow{G}^{\neq}$ es también la energía potencial del estado intermedio, pero respecto al nivel cero del estado final. Se considera curso de la reacción parámetro o parámetros que varían durante el proceso electródico.

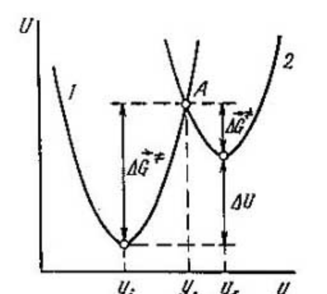



Fig. 79. Dependencia entre la energía potencial de la sustancia reaccionante (*1*) y del producto de la reacción (*2*) con respecto a la coordenada generalizada del disolvente

Durante largo tiempo se suponía que la variación de la energía potencial en el curso del proceso electródico está relacionada con la tracción de los enlaces químicos, que en este caso se alteran, entre los átomos en la partícula reaccionante o entre la partícula electroactiva y el electrodo. Tal interpretación de las curvas potenciales permite identificar el curso de la reacción y la variación de la longitud de los enlaces que se rompen o que se forman. Pero ésta es una interpretación demasiado sencilla. Se puede indicar una serie de reacciones electroquímicas durante las cuales no se efectúa ruptura de enlaces en iones o moléculas, pero

* En primera aproximación se supone que potencial $\psi_1$ es igual al potencial del plano exterior de Helmholtz ($\psi_0$). Sin embargo, en condiciones de adsorción específica de las sustancias reaccionantes o durante su interacción con iones específicamente adsorbidos del electrólito de fondo, el supuesto $\psi_1 \approx \psi_0$ se altera.

que a pesar de eso, son limitadas por la etapa de descarga—ionización. Al grupo de reacciones de este tipo pertenece, por ejemplo, la electrorreducción del anión de ferrocianuro

$$Fe(CN)_6^{3-} + \overline{e} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} \qquad (B)$$

sobre la superficie negativamente cargada de un electrodo de mercurio. Aunque durante el proceso electródico la longitud de los enlaces Fe—CN varía algo, el concepto de tracción de los enlaces químicos no puede utilizarse para interpretar la energía de activación de este proceso y de otros análogos.

Al mismo tiempo cualquier reacción electroquímica conduce a la variación de la carga de las partículas reaccionantes, y, por consiguiente, provoca la redistribución de los dipolos del disolvente que rodean estas partículas. Tal reorganización del disolvente, como muestran los cálculos teóricos, también va acompañada de considerable variación de la energía potencial y por lo tanto puede servir de base para construir curvas de la energía potencial en las cuales el curso de la reacción sea una coordenada generalizada ($y$) que caracteriza la distribución de los dipolos del disolvente. Según las nociones actuales, la reorganización del disolvente es factor determinante durante el acto elemental de descarga, aunque en caso general también sea indispensable estudiar la energía de tracción de los enlaces químicos en las partículas reaccionantes. El concepto de reorganización del disolvente conduce al siguiente mecanismo del acto elemental en la etapa de descarga—ionización. Conforme al principio de Franck—Condon la transición del electrón sin radiación o sin absorción de cuantos de energía es sólo posible bajo condición de que las energías totales del electrón en los estados inicial y final sean aproximadamente iguales. La igualación de los niveles electrónicos de los estados inicial y final se realiza bajo la acción de fluctuaciones térmicas del disolvente. Cuando, a consecuencia de esas fluctuaciones, la distribución de los dipolos del disolvente en la zona de la reacción resulta ser tal, que corresponde simultáneamente a los estados inicial y final (véase el punto $A$ en la fig. 79) surge la probabilidad del paso cuantomecánico (de tunel) del electrón del metal a la partícula reaccionante. Si se efectúa tal paso, entonces el sistema se desplaza a la curva potencial del estado final y se relaja por ésta hasta la coordenada de equilibrio $y_f$. De este modo,

en los procesos electródicos más sencillos la reorganización de los dipolos del disolvente, indispensable para el paso cuantomecánico del electrón del estado inicial al final, condiciona la energía de activación. Recordemos que un mecanismo exactamente igual también lo poseen las reacciones iónicas más sencillas en el seno de la solución (véase el cap. IV). Una particularidad característica de los procesos electródicos es que en éstos el nivel inicial del electrón se puede variar dentro de un amplio intervalo, alterando el potencial del electrodo.

El análisis de las curvas potenciales para la reacción (A) muestra que el nivel energético de equilibrio del estado inicial (de la forma oxidada O y de $n$ electrones en el metal) resulta tanto más bajo cuanto mayor es la suma $g_0 + nF(E - \psi_1)$ y el nivel energético de equilibrio del estado final (de la forma reducida R) tanto más bajo, cuanto mayor es $g_R$. Así pues, la variación de la diferencia de estos niveles

$$\delta (\Delta U) = \delta [g_0 + nF (E - \psi_1) - g_R]. \quad \text{(VIII.39)}$$

De la teoría de reorganización del disolvente se deduce que la variación de la energía de activación es

$$\delta (\Delta \vec{G}^{\neq}) = \alpha \delta (\Delta U), \quad \text{(VIII.40)}$$

donde $\alpha$ es el *coeficiente de transporte* que debe satisfacer la condición $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$.

La ecuación (VIII.40) es conocida como correlación de Brönsted, establecida empíricamente para reacciones químicas volumétricas (véase el cap. IV), relacionadas con el transporte del protón del ácido ($BH^+$) a la base (D):

$$BH^+ + D \rightarrow B + DH^+ \quad \text{(C)}$$

La teoría de la descarga retardada en su estado inicial de desarrollo se basaba en las regularidades del proceso electródico

$$H_3O^+ + \bar{e}\,(Me) \rightarrow Me - H_{ads} + H_2O \quad \text{(D)}$$

Si se considera como base un electrodo metálico, las reacciones (C) y (D) resultan totalmente análogas. A. N. Frumkin, indicando esta analogía, introdujo la correlación de Brönsted en la teoría de descarga retardada. La teoría de reorganización del disolvente ha permitido fundamentar la correlación de Brönsted tanto para las reacciones iónicas

volumétricas (véase el cap. IV), como para los procesos electródicos limitados por la etapa de descarga—ionización.

De las ecuaciones (VIII.39) y (VIII.40) se deduce

$$\Delta\vec{G}^{\neq} = \Delta G_0^{\neq} + \alpha\,(g_{\rm O} - g_{\rm R}) + \alpha n F\,(E - \psi_1), \quad \text{(VIII.41)}$$

donde $\Delta G_0^{\neq}$ es el valor tipo de la energía de activación. Después de sustituir las correlaciones (VIII.38) y (VIII.41) en la ecuación (VIII.36) se obtiene la siguiente expresión para la corriente del proceso directo:

$$\vec{i} = nFc_{\rm O}^0 k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)\,g_{\rm O} + \alpha g_{\rm R}}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_{\rm O})\,F\psi_1}{RT}\right] \times \times \exp\left[-\frac{\alpha n F E}{RT}\right], \quad \text{(VIII.42)}$$

donde $k_s^0 = k \exp(-\Delta G_0^{\neq}/RT)$ es la constante heterogénea absoluta de la velocidad de la reacción electroquímica.

Conforme a la teoría de reorganización del disolvente, la magnitud $k_s^0$ sólo depende del proceso electródico y de la naturaleza del disolvente, y no del metal del electrodo. El multiplicador $\exp\left[\frac{(1-\alpha)\,g_{\rm O} + \alpha g_{\rm R}}{RT}\right]$ muestra que la velocidad de la etapa de descarga es tanto mayor, cuanto mayores sean las energías de adsorción específica de las sustancias reaccionantes y de los productos de la reacción. Este multiplicador se suele unir a la constante absoluta $k_s^0$, introduciendo de este modo la constante heterogénea de velocidad

$$k_s = k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)\,g_{\rm O} + \alpha g_{\rm R}}{RT}\right], \quad \text{(VIII.43)}$$

que caracteriza la velocidad de la etapa de descarga—ionización teniendo en cuenta la interacción específica de las sustancias reaccionantes y los productos de la reacción con la superficie del electrodo. Por eso la magnitud $k_s$ también depende del metal del electrodo. El multiplicador $\exp\frac{(\alpha n - z_{\rm O})\,F\psi_1}{RT}$ refleja la influencia de la capa eléctrica doble sobre la velocidad de la etapa de descarga, además el carácter de esta influencia depende de la correlación de los signos de $z_{\rm O}$ y $\psi_1$. La magnitud

$$k_s^{(\rm med)} = k_s \exp\left[\frac{(\alpha n - z_{\rm O})\,F\psi_1}{RT}\right] \quad \text{(VIII.44)}$$

se denomina constante a medir o aparente de la velocidad de la reacción electroquímica. Teniendo en cuenta las correlaciones (VIII.43) y (VIII.44) la ecuación (VIII.42) se puede escribir de forma

$$\vec{i} = nFk_s^{(\text{med})}c_O^0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right). \qquad \text{(VIII.45)}$$

Para la velocidad $\overleftarrow{i}$ del proceso inverso se obtiene la expresión

$$\overleftarrow{i} = nFk_s^{(\text{med})}c_R^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)\,nFE}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.46)}$$

con el mismo valor de la constante de velocidad $k_s^{(\text{med})}$, si el potencial $E$ se ha medido con respecto al potencial tipo $E^0$ de la reacción (A).

Ya que la corriente de intercambio $i_0 = \vec{i}\,(E_e) = \overleftarrow{i}\,(E_e)$, la corriente medida sumaria de la etapa de descarga—ionización se puede representar como

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i_0\left[\frac{\vec{i}\,(E)}{\vec{i}\,(E_e)} - \frac{\overleftarrow{i}\,(E)}{\overleftarrow{i}\,(E_e)}\right] =$$

$$= i_0\left\{\exp\left[\frac{\alpha nF\,(E_e - E)}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\,nF\,(E_e - E)}{RT}\right]\right\}$$

y, por consiguiente,

$$i = i_0\left\{\exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\,nF\eta}{RT}\right]\right\}. \qquad \text{(VIII.47)}$$

Por cuanto conforme a la ecuación (VIII.45)

$$i_0 = \vec{i}\,(E_e) = nFk_s^{(\text{med})}c_O^0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE_e}{RT}\right),$$

y según la ecuación de Nernst, el potencial de equilibrio, calculado a partir del potencial tipo de la misma reacción, es igual a

$$E_e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^0}{c_R^0}\,, \text{ entonces}$$

$$i_0 = nFk_s^{(\text{med})}\,(c_O^0)^{1-\alpha}\,(c_R^0)^{\alpha} \qquad \text{(VIII.48)}$$

o

$$i_0 = nFk_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT}\right] \times$$
$$\times \exp\left[\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT}\right](c_O^0)^{1-\alpha}(c_R^0)^{\alpha}. \quad \text{(VIII.48,a)}$$

Las correlaciones (VIII.47) y (VIII.48) son ecuaciones fundamentales de la teoría de descarga retardada. Examinemos más detalladamente dos casos particulares de la primera (VIII.47) suponiendo que $\alpha$ y $\psi_1$ no dependen de $\eta$.

1. Si $|\eta| \ll \frac{RT}{F} = 25$ mV, se puede desarrollar los exponentes en series y, limitándonos a los dos primeros términos del desarrollo, obtener la correlación

$$i \approx i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad \text{(VIII.49)}$$

o

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}. \quad \text{(VIII.50)}$$

De este modo, con sobretensiones pequeñas la característica de polarización del proceso electródico, limitado por la etapa de descarga—ionización, es lineal. La correlación (VIII.50) exteriormente es análoga a la ley de Ohm. La magnitud

$$\theta = \frac{RT}{i_0 nF} \quad \text{(VIII.51)}$$

se denomina resistencia de la etapa de descarga—ionización.

De la ecuación (VIII.50) se desprende que la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio con $i$ dada es tanto menor, cuanto mayor sea la corriente de intercambio $i_0$. Por eso los electrodos de referencia se elaboran basándose en sistemas con $i_0$ grandes. En el límite para $i_0 \to \infty$ tenemos el llamado electrodo idealmente no polarizable cuyo potencial prácticamente no se desplaza al pasar la corriente. Los electrodos, para los cuales $i_0 \to 0$, se llaman idealmente polarizables. Su potencial puede ser desplazado por una corriente infinitamente pequeña.

2. Si $\eta \gg \frac{RT}{nF}$ se puede menospreciar el segundo exponente en la ecuación (VIII.47) y entonces

$$i \approx i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right), \quad \text{(VIII.52)}$$

lo que indica la elevación exponencial de la corriente si $\eta$ son grandes. De la ecuación (VIII.52) obtenemos

$$\ln i \approx \ln i_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \qquad \text{(VIII.53)}$$

o

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i. \qquad \text{(VIII.54)}$$

Si se introducen las designaciones $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$ y $b = \frac{2,303\ RT}{\alpha n F}$, la ecuación (VIII.54) se puede presentar como

$$\eta = a + b \log i. \qquad \text{(VIII.55)}$$

I. Tafel fue el primero en obtener en 1905 la dependencia de tipo (VIII.55) al investigar el desprendimiento de hidrógeno de soluciones acuosas de ácidos, por lo que se llama ecuación de Tafel. Mediante la inclinación de la recta de Tafel (recta en coordenadas $\eta - \log i$) se halla fácilmente el coeficiente de traslado $\alpha$, y luego, teniendo en cuenta la relación de $a$ con $\ln i_0$, se calcula $i_0$. Por ejemplo, al desprenderse el hidrógeno sobre el mercurio de 0,1 N HCl a 18° C $a = 1,41$ V y $b = 0,116$ V. De aquí se halla que $\alpha = 0,5$ y $\log\ i_0 = -12,15$, o sea, $i_0 = 7 \cdot 10^{-13} \mathrm{A/cm^2}$.

Si las sobretensiones negativas son altas $\left(-\eta \gg \frac{RT}{F}\right)$ de la ecuación (VIII.47) se deduce también la ecuación de Tafel:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha) nF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha) nF} \ln |i|. \qquad \text{(VIII.56)}$$

Los $\eta$ positivos altos corresponden al transcurso preferente del proceso de electrorreducción ($O + n\bar{e} \rightarrow R$), y los $\eta$ negativos altos (sobretensiones anódicas) corresponden al proceso preferente de electrooxidación ($R - n\bar{e} \rightarrow O$).

El análisis realizado muestra que la característica de polarización de la etapa de descarga—ionización si $\alpha = \text{const}$ y $\psi_1 = \text{const}$ es lineal cerca de $E_e$ y posee carácter exponencial si son altos los $\eta$ positivos y negativos (fig. 80). Resulta idóneo representar la característica de polarización en escala semilogarítmica (fig. 81). En tal representación los segmentos que corresponden a altas sobretensiones catódicas y anódicas, son rectilíneos y su extrapolación hacia

$\eta = 0$ permite determinar la corriente de intercambio. Esta corriente también se puede hallar por un procedimiento independiente. Por ejemplo, la corriente de intercambio del proceso $Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftarrows Zn\,(Hg)$ se determina utilizando la amalgama de zinc que contiene un isótopo radioactivo de zinc, y observando la variación en el tiempo de la radioactividad de la solución no marcada de $ZnCl_2$, que está en

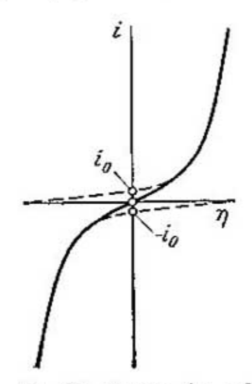



Fig. 80. Curva de polarización de la etapa descarga — ionización si $\alpha = 0{,}5$ y $\psi_1 = \text{const}$

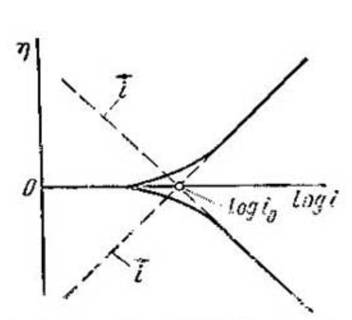



Fig. 81. Curva de polarización de la etapa descarga — ionización si $\alpha = 0{,}5$ y $\psi_1 = \text{const}$, en coordenadas semilogarítmicas

contacto con esa amalgama. Las determinaciones directas de $i_0$ están de acuerdo con los datos obtenidos por mediciones electroquímicas, lo que indica la justeza de las ecuaciones de la cinética electroquímica.

## 6. Métodos de investigación de la etapa de descarga—ionización

Las dificultades de investigación de la etapa de descarga—ionización se deben a que esta etapa se acompaña de procesos de transporte de masa de las sustancias reaccionantes y de los productos de la reacción que se reflejan en la forma de la característica de polarización. Es por eso que surge el problema de introducir correcciones en la polarización de concentración.

Si la velocidad de adición y extracción de la sustancia reaccionante es finita, la corriente medida es, como siempre, la diferencia de las corrientes de dirección directa e inversa:

$$i = \overrightarrow{i}_{\text{mez}} - \overleftarrow{i}_{\text{mez}} \qquad \text{(VIII.57)}$$

Pero la diferencia de las corrientes «mezcladas» $\overrightarrow{i}_{\text{mez}}$ e $\overleftarrow{i}_{\text{mez}}$ de las corrientes directa e inversa durante la etapa de descarga—ionización ($\overrightarrow{i}$ e $\overleftarrow{i}$) consiste en que éstas son proporcionales a las concentraciones de las sustancias O y R en las proximidades de la superficie del electrodo ($c_{\text{O}}^{\text{s}}$ y $c_{\text{R}}^{\text{s}}$), en tanto que las corrientes $\overrightarrow{i}$ e $\overleftarrow{i}$ son proporcionales a las concentraciones en volumen $c_{\text{O}}^{0}$ y $c_{\text{R}}^{0}$, respectivamente. De este modo

$$i = \overrightarrow{i}\,\frac{c_{\text{O}}^{\text{s}}}{c_{\text{O}}^{0}} - \overleftarrow{i}\,\frac{c_{\text{R}}^{\text{s}}}{c_{\text{R}}^{0}} = i_0\left\{\frac{c_{\text{O}}^{\text{s}}}{c_{\text{O}}^{0}}\,\frac{\overrightarrow{i}(E)}{\overrightarrow{i}(E_{\text{e}})} - \frac{c_{\text{R}}^{\text{s}}}{c_{\text{R}}^{0}}\,\frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_{\text{e}})}\right\} =$$

$$= i_0\left\{\frac{c_{\text{O}}^{\text{s}}}{c_{\text{O}}^{0}}\exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \frac{c_{\text{R}}^{\text{s}}}{c_{\text{R}}^{0}}\exp\left[-\frac{(1-\alpha)\,nF\eta}{RT}\right]\right\}, \qquad \text{(VIII.58)}$$

donde $\eta$ es la sobretensión mezclada condicionada por la polarización de concentración y por la lentitud de la etapa de descarga—ionización. Las concentraciones $c_{\text{O}}^{\text{s}}$ y $c_{\text{R}}^{0}$ que integran la ecuación (VIII.58) son ciertas funciones del potencial y del tiempo. Para determinar esas funciones se utilizan las regularidades de la cinética de difusión.

Si la energía de activación de la etapa de descarga es hasta tal punto alta que al pasar la corriente se observan alteraciones considerables del equilibrio $\left(\eta \gg \frac{RT}{F} \approx 25\ \text{mV}\right)$, en la ecuación (VIII.58) se puede menospreciar el segundo término dentro de los corchetes y, por consiguiente,

$$i = i_0\,\frac{c_{\text{O}}^{\text{s}}}{c_{\text{O}}^{0}}\exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) = \overrightarrow{i}\,\frac{c_{\text{O}}^{\text{s}}}{c_{\text{O}}^{0}}. \qquad \text{(VIII.59)}$$

En condiciones de difusión estacionaria

$$\frac{c_{\text{O}}^{\text{s}}}{c_{\text{O}}^{0}} = 1 - \frac{i}{i_d} \qquad \text{(VIII.60)}$$

[véase la ecuación (VIII.10)], y por lo tanto

$$i = \vec{i}\left(1 - \frac{i}{i_d}\right), \text{ o}$$

$$\vec{i} = \frac{i i_d}{i_d - i}. \qquad \text{(VIII.61)}$$

La fórmula (VIII.61) permite calcular la corriente de descarga $\vec{i}$ a partir de la corriente $i$ a medir, que puede registrarse, por ejemplo, con electrodo de disco giratorio o por método polarográfico*. De este modo, para los procesos electródicos con valores bajos de las constantes heterogéneas ($k_s^{(med)} \leqslant 10^{-7}$ m/s) la etapa de descarga— ionización puede ser investigada por los métodos usuales de trazar las curvas de polarización. Como ejemplo de tales procesos lentos se pueden exponer las reacciones $H_3O^+ + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + H_2O$ y $S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2SO_4^{2-}$ en los electrodos de mercurio, plomo, bismuto y cadmio.

Pero si la energía de activación de la etapa de descarga—ionización es relativamente pequeña y la constante a medir de velocidad $k_s^{(med)}$ supera $10^{-5}$m/s, las curvas de polarización, medidas por el método polarográfico corriente, se determinan en realidad totalmente por las regularidades del transporte de masa y no pueden dar información cuantitativa sobre la cinética de la etapa de descarga—ionización. En estas condiciones para investigar la etapa de descarga—ionización se utilizan los llamados métodos de relajación, basados en que el sistema electroquímico se saca del estado de equilibrio mediante impulsos de tensión o de la corriente, y luego se observa su relajación hacia el estado de equilibrio o hacia un nuevo estado estacionario.

En condiciones de pequeñas desviaciones del estado de equilibrio $\left(|\eta| \ll \frac{RT}{F}; \frac{c_i^s - c_i^0}{c_i^0} = \frac{\delta c_i}{c_i^0} \ll 1\right)$ la ecuación (VIII.58) se puede transformar de forma

$$i \cong i_0\left(\frac{nF\eta}{RT} + \frac{\delta c_O}{c_O^0} - \frac{\delta c_R}{c_R^0}\right),$$

* Las corrientes polarográficas no son estacionarias por lo que las fórmulas (VIII.60) y (VIII.61) en estas condiciones resultan aproximadas. Para el cálculo exacto de $\vec{i}$ basándose en datos polarográficos es indispensable utilizar la teoría estricta de los polarogramas irreversibles.

de donde se deduce, que

$$\eta = \frac{RT}{nF}\left(\frac{i}{i_0} - \frac{\delta c_O}{c_O^0} + \frac{\delta c_R}{c_R^0}\right). \qquad \text{(VIII.62)}$$

La ecuación (VIII.62) forma la base de todos los métodos de relajación. Como se deduce de esta ecuación, si las alteraciones del equilibrio son bajas, la sobretensión total $\eta$ del proceso electroquímico aditivamente se suma de la sobretensión de la etapa de descarga $\eta_d = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}$ y de la polarización de concentración $\Delta E = \frac{RT}{nF}\left(\frac{\delta c_O}{c_O^0} - \frac{\delta c_R}{c_R^0}\right)$. Pero de las regularidades de la cinética de difusión se deduce que si se acorta el tiempo $t$ entre la aplicación del impulso que saca el sistema del equilibrio, y el registro del estado del sistema, la polarización de concentración disminuye. En el límite para $t \to 0$, cuando la velocidad de la etapa de difusión tiende al infinito [véase, por ejemplo, la ecuación (VIII.21)], $\Delta E \to 0$ y la sobretensión total $\eta \to \eta_d = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}$. Esto permite determinar la corriente de intercambio para reacciones cuya velocidad en condiciones normales, por ejemplo, en condiciones del método polarográfico, se determina por la etapa de transporte de masa. Como se deduce de la ecuación (VIII.48)

$$\log i_0 = \log (nFk_s^{(\text{med})}) + (1-\alpha) \log c_O^0 + \alpha \log c_R^0.$$

Por eso si se mide $i_0$ para diferentes concentraciones $c_O^0$, pero para $c_R^0 = \text{const}$, y luego se construye el gráfico de $\log i_0$ en función de $\log c_O^0$, por la inclinación de esta dependencia rectilínea se puede determinar el coeficiente de traslado $\alpha$ y por el segmento, cortado por la recta en el eje de ordenadas es igual a [$\log (nFk_s^{(\text{med})}) + \alpha \log c_R^0$ ], se determinará la magnitud $k_s^{(\text{med})}$. Después, teniendo en cuenta la estructura de la capa eléctrica doble mediante la ecuación (VIII.44) se puede calcular la constante heterogénea $k_s$ de la velocidad.

Veamos las bases fundamentales de algunos métodos de relajación.

**Método potenciostático de impulso.** Por este método con un potenciostato se desplaza bruscamente el potencial del electrodo del valor equilibrado $E_e$ en algunos milivoltios y luego se mantiene constante (fig. 82, *a*). La variación

correspondiente de la corriente se muestra en la fig. 82, *b*. Después de establecer el $E$ = const dado (en los potenciostatos modernos este tiempo es igual a $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$s) la capacidad de la capa doble se mantiene constante y la dependencia entre $i$ y $t$ se determina sólo por la variación de la concentración de las sustancias reaccionantes cerca de la superficie del electrodo. Si $t < 10^{-3}$s, la dependencia de la corriente con respecto al tiempo corresponde a la ecuación

$$i = \frac{\eta}{\theta}(1 - k\sqrt{t}), \qquad \text{(VIII.63)}$$

donde $\eta$ es el desplazamiento dado del potencial; $\theta = RT/i_0nF$, la resistencia de la etapa de descarga—ionización; $k$, el coeficiente igual a

$$k = \frac{2i_0}{\sqrt{\pi nF}}\left(\frac{1}{c^0_{\mathrm{O}}\sqrt{D_{\mathrm{O}}}} + \frac{1}{c^0_{\mathrm{R}}\sqrt{D_{\mathrm{R}}}}\right). \qquad \text{(VIII.64)}$$

De este modo si $t$ son suficientemente pequeños se traza el gráfico de $i$ en función de $\sqrt{t}$, cuya extrapolación a $t = 0$, determina $\theta$ y por lo tanto la corriente de intercambio del proceso en investigación.

**Método galvanostático de impulso.** Por este método mediante una instalación electrónica especial—el galvanostato— sobre el electrodo que hasta el momento estaba en estado de equilibrio ($i = 0$), se aplica un impulso de corriente de la misma forma que el impulso de potencial de la fig. 82, *a*. Como resultado se efectúa un desplazamiento del potencial respecto a su valor de equilibrio determinado por:

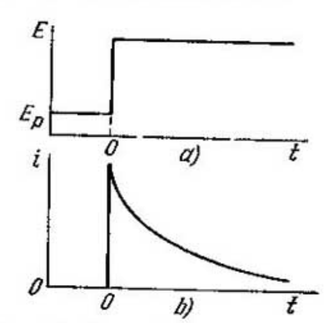



Fig. 82 Dependencia del potencia (*a*) y de la corriente (*b*) con respecto al tiempo en el método potenciostático de impulso

1) la caída óhmica $iR$ del potencial ($i$ es la altura del impulso de la corriente; $R$, la resistencia óhmica de la solución); 2) la sobretensión de la etapa de descarga—ionización; 3) la polarización de concentración; 4) la carga de la capacidad de la capa eléctrica doble. La caída óhmica del potencial se puede compensar con un esquema de medición

correspondiente. También en el desplazamiento del potencial medido sin compensación se puede introducir correlación para $iR$, determinando de antemano la resistencia de la solución. Para la parte restante del desplazamiento de potencial es justa la ecuación:

$$\eta = \theta i\,[1 + k\sqrt{t} - pC], \qquad \text{(VIII.65)}$$

donde $t$ es el tiempo desde el momento de aplicación del impulso de la corriente (éste tiene que superar $5 \cdot 10^{-5}$s); $C$, la capacidad de la capa doble; $p = i_0 \frac{RT}{n^3F^3}\left(\frac{1}{c_O^0\sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R^0\sqrt{D_R}}\right)$; el coeficiente $k$ se determina mediante la fórmula (VIII.64).

Como se deduce de la ecuación (VIII.65), la dependencia de $\eta$ con respecto al tiempo, expuesta en coordenadas $\eta - \sqrt{t}$, da una línea recta, cuya extrapolación a $\sqrt{t} = 0$ determina $\theta i\,(1 - pC)$. Si las mediciones se realizan con concentraciones $c_O^0$ y $c_R^0$ de orden 0,01 mol/l, para reacciones relativamente lentas ($k_s^{(med)} = 2 \cdot 10^{-4}$m/s) se puede menospreciar el valor $pC$ en comparación con la unidad. En tales condiciones de $\eta_{t \to 0}$ se puede determinar directamente la resistencia de la etapa de descarga—ionización $\theta \approx \eta_{t \to 0}/i$ y, por consiguiente, la corriente de intercambio $i_0 = RT/\theta nF$. Sin embargo para reacciones más rápidas este método conduce a valores rebajados de $\theta$, y, por consiguiente, a corrientes de intercambio aumentadas. Para evitar tal error es indispensable introducir la corrección para la carga de la capacidad de la capa doble o utilizar un procedimiento más complejo, por ejemplo, el método galvanostático con dos impulsos de corriente consecutivos.

La fig. 83, *a* muestra la variación de la corriente en el tiempo en el método galvanostático de dos impulsos. El primer impulso $i_1$ de duración $t_1$ (de orden de algunos microsegundos) se utiliza para la carga de la capa doble hasta el potencial que corresponde a la corriente $i_2$ del segundo impulso. Si la altura del primer impulso está elegida correctamente, la curva registrada $\eta - t$ para $t = t_1$ debe satisfacer la condición $(d\eta/dt)_{t_1} = 0$ (véase la curva continua en la fig. 83, *b*). Pero en caso de que la altura del primer impulso se haya escogido erróneamente, entonces para $t = t_1$ o $d\eta/dt < 0$ (la magnitud $i_1$ está aumentada) o

$d\eta/dt > 0$ (la magnitud $i_1$ está rebajada). Las curvas $\eta$, $t$ correspondientes se muestran en la fig. 83, *b* con líneas punteadas. Después de escoger la altura correcta del primer impulso $i_1$ se registra la sobretensión $\eta_0$ que corresponde a $t = t_1$ y se repite la operación para otra duración del primer impulso. Como resultado se obtiene la dependencia experimental de $\eta_0$ con respecto a $t_1$. Esta dependencia debe satisfacer la ecuación

$$\eta_0 = \theta i_2 \left(1 + \frac{2}{3} k \sqrt{t_1}\right). \qquad \text{(VIII.66)}$$

donde $i_2$ es la altura del segundo impulso; el coeficiente $k$ se calcula mediante la fórmula (VIII.64). De este modo, la extrapolación de la dependencia lineal $\eta - \sqrt{t_1}$, hacia

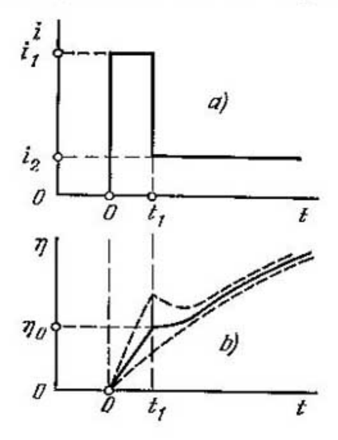



Fig. 83. Dependencia de la corriente (*a*) y de la sobretensión (*b*) con respecto al tiempo en el método galvanostático de dos impulsos

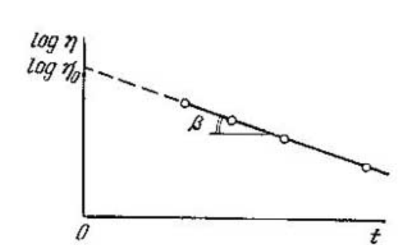



Fig. 84. Dependencia de la sobretensión con respecto al tiempo en el método culombostático

$t_1 = 0$ permite determinar la resistencia de la etapa de descarga—ionización y, por consiguiente, la corriente de intercambio $i_0 = RT/\theta nF$.

**Método culombostático.** El principio de este método reside en que la carga del electrodo que hasta el momento estaba con potencial de equilibrio, varía bruscamente en

una magnitud determinada $\Delta q$. La inyección de la carga $\Delta q$ en el sistema electroquímico se efectúa uniendo el electrodo con el condensador patrón cargado de antemano hasta una diferencia de potencial determinada. A consecuencia de esto el potencial del electrodo se desplaza bruscamente respecto a $E_s$ en la magnitud $\eta_0 = \Delta q/C$, donde $C$ es la capacidad de la capa doble. Luego, durante el transcurso de la reacción electroquímica el potencial vuelve paulatinamente a su valor de equilibrio. La teoría del método culombostático muestra que dentro del intervalo de tiempo $10^{-6}s \leqslant \leqslant t \leqslant 10^{-3}$ s la sobretensión en función del tiempo se describe por la ecuación

$$\eta = \eta_0 \exp(-t/\theta C), \qquad \text{(VIII.67)}$$

o sea, es lineal en las coordenadas $\ln \eta - t$ (fig. 84). La extrapolación de esta dependencia hacia $t = 0$ da $\ln \eta_0$ y, por consiguiente, permite determinar la capacidad de la

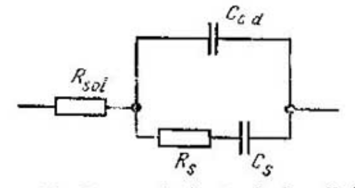



Fig. 85. Esquema eléctrico equivalente de la célula electroquímica:

R, resistencia de la solución; $C_{c.d}$, capacidad de la capa doble; $C_s$ capacidad; $R_s$, resistencia

capa doble $C = \Delta q/\eta_0$. Después se puede calcular $\theta$ y la corriente de intercambio del proceso en investigación a partir de la tangente del ángulo de inclinación de la recta $\operatorname{tg} \beta = 1/C\theta$.

**Método de impedancia electródica.** Por este método sobre el electrodo que está con potencial de equilibrio se aplica una tensión sinusoidal de 2—5 mV de amplitud y con ayuda de puente de corriente alterna (véase la fig. 57) se miden las componentes óhmica y de capacidad de la impedancia electródica (o sea, de la resistencia total respecto a la corriente alterna). En este caso la impedancia electródica se simula por el esquema equivalente, expuesto en la fig. 85, donde $R_s$ es la resistencia de la solución; $C_{c.d}$, la capacidad de la capa doble; $R_s$ y $C_s$ son las componentes de la impedancia electródica que dependen de la frecuencia

alterna y que reflejan la presencia de las etapas de transporte de masa y de descarga— ionización. La resistencia de la solución y la capacidad de la capa doble se miden en un experimento aislado, cuando la solución contiene sólo electrólito de fondo y el electrodo se comporta como idealmente polarizable. Después de restar vectorialmente las magnitudes $R_s$ y $C_{c.d}$ de la impedancia electródica sumaria se puede determinar la dependencia experimental de la resistencia $R_s$ de la frecuencia de la corriente alterna. De la teoría de la impedancia electródica se deduce que

$$R_s = \theta\left(1 + \frac{k}{4\sqrt{\nu}}\right), \qquad \text{(VIII.68)}$$

donde $\nu$ es la frecuencia de la corriente alterna, en Hz; la constante $k$ se determina mediante la fórmula (VIII.64). De este modo la dependencia gráfica de $R_s$ con respecto a $1/\sqrt{\nu}$ es una línea recta y su extrapolación hacia $1/\sqrt{\nu} = 0$ da $R_s = \theta$.

La extrapolación hacia la frecuencia infinitamente grande en el método de impedancia electródica por su sentido físico es análoga a la extrapolación hacia el tiempo cero en los otros métodos de relajación expuestos.

## 7. Influencia de la estructura de la capa doble y de la naturaleza del metal sobre la sobretensión del desprendimiento del hidrógeno y la electrorreducción de los aniones

Conforme a las ecuaciones de la teoría de descarga retardada la velocidad de la etapa de descarga—ionización depende del potencial $\psi_1$. Físicamente esta dependencia se determina por dos factores: 1) la influencia del potencial $\psi_1$ sobre la concentración de las partículas reaccionantes en la capa eléctrica doble [véase la ecuación (VIII.38)]; 2) la influencia del potencial $\psi_1$ sobre la energía de activación del proceso electródico [véase la ecuación (VIII.41)]. Ambos factores están unidos por el multiplicador $\left[\frac{(\alpha n - z_0)F}{RT}\psi_1\right]$, que entra en la expresión (VIII.48, a) para la corriente de intercambio.

La deducción fundamental referente a la dependencia entre la velocidad de la etapa de descarga—ionización y la estructura de la capa eléctrica doble fue formulada en 1933

por A. N. Frumkin y más tarde con detalle ha sido confirmado experimentalmente en los trabajos de la escuela electroquímica soviética. La estructura de la capa eléctrica doble depende de la composición de la solución. Veamos la influencia de este factor sobre la velocidad de la etapa de descarga en el ejemplo de la reacción de desprendimiento catódico del hidrógeno en el electrodo de mercurio que corresponde a los electrodos de alta sobretensión de hidrógeno, o sea, el desprendimiento del hidrógeno en este electrodo sólo se efectúa en caso de grandes alteraciones del potencial de hidrógeno de equilibrio. Por eso en lugar de la ecuación (VIII.47) para el desprendimiento de hidrógeno sobre el mercurio se puede utilizar la ecuación (VIII.54). Sustituyendo en ésta la expresión para la corriente de intercambio (VIII.48, a) se obtiene

$$\eta = \mathrm{const}_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{nF}\ln c_{\mathrm{O}}^0 - \frac{RT}{nF}\ln c_{\mathrm{R}}^0 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{g_{\mathrm{O}}}{nF} - \frac{g_{\mathrm{R}}}{nF} - \left(1 - \frac{z_{\mathrm{O}}}{\alpha n}\right)\psi_1 + \frac{RT}{\alpha nF}\ln i. \quad \text{(VIII.69)}$$

Al descargarse los iones hidrógeno

$$H_3O^+ + \bar{e} \rightarrow H_{ads} + H_2O \rightarrow 1/2H_2 + H_2O$$

$c_{\mathrm{O}}^0 = [H_3O^+]$, y $c_{\mathrm{R}}^0 = \mathrm{const}$, por cuanto es admisible que las concentraciones de $H_{ads}$ y $H_2O$ no dependen prácticamente de la composición de la solución. Ya que los iones $H_3O^+$ no se adsorben específicamente sobre el mercurio, $g_{\mathrm{O}} = 0$. Si luego se supone que la energía de la adsorción específica de los productos de la reacción $H_{ads}$ y $H_2O$ no depende del potencial y de la composición de la solución ($g_{\mathrm{R}} = g_{\mathrm{H}} + g_{\mathrm{H_2O}} \approx \mathrm{const}$) y se tiene en cuente que $z_{\mathrm{O}} = 1$ y $n = 1$, la ecuación (VIII.69) se simplifica:

$$\eta = \mathrm{const}_2 + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln [H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F}\ln i. \quad \text{(VIII.70)}$$

Veamos la descarga de los iones de hidrógeno de la solución de electrólito 1, 1-valente, si no se efectúa la adsorción específica de los iones de la solución. A tal condición responde la solución HCl + KCl, por cuanto, si son altas las cargas negativas de la superficie con las cuales se investiga el desprendimiento de hidrógeno sobre el mercurio,

los iones $Cl^-$ no se adsorben específicamente; se puede menospreciar prácticamente la pequeña adsorción específica de los iones $K^+$ sobre el mercurio. Por eso para el potencial $\psi_1$ se puede aprovechar la siguiente ecuación de la teoría de la capa doble:

$$\psi_1 \approx \psi_0 \approx \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln c, \qquad \text{(VIII.71)}$$

donde $c = [HCl] + [KCl]$, y la ecuación (VIII.70) se lleva hacia la forma

$$\eta \approx \text{const} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{[H_3O^+]} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad \text{(VIII.72)}$$

Ofrecen interés los siguientes tres casos particulares:

1. Las soluciones diluidas de un ácido sin añadir una sal: $c = [H_3O^+]$ y

$$\eta \approx \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad \text{(VIII.73)}$$

Conforme a la ecuación (VIII.73) las dependencias de $\eta$ con respecto a $\ln i$ en tales soluciones deben caber en la recta general de Tafel. Esta deducción se confirma por los datos para soluciones de HCl, cuya concentración no supere 0,1 equiv.g/l. En ellas si $i = \text{const}$ la sobretensión no depende de la concentración del ácido. La causa física del fenómeno observado reside en la compensación de dos efectos: al aumentar la concentración del ácido aumenta la de la sustancia reaccionante, lo que debe disminuir $\eta$, y simultáneamente el potencial $\psi_1$ se desplaza hacia el lado positivo lo que debe aumentar la sobretensión. En soluciones diluidas la compensación de estos dos efectos resulta prácticamente absoluta.

2. La concentración total de la solución se mantiene constante $[HCl] + [KCl] = \text{const}$, pero varía la relación $[HCl]/[KCl]$. Además

$$\eta = \text{const}_4 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \qquad \text{(VIII.74)}$$

o si $i = \text{const}$ y $\alpha = 0,5$

$$\eta \cong \text{const}_5 + 0,058 \text{ pH}, \qquad \text{(VIII.75)}$$

o sea, la sobretensión debe elevarse en 58 mV al aumentar el pH por unidad. Experimentalmente se ha obtenido aumento de 54—55 mV.

3. La concentración del ácido es constante, y la concentración de la sal varía. Para $\alpha = 0,5$ de la ecuación (VIII.72) obtenemos

$$\eta \cong \text{const}_6 + 0,058 \ \log c + 0,116 \ \log i, \quad \text{(VIII.76)}$$

o sea, la sobretensión debe elevarse en 58 mV al aumentar en un orden la concentración de la sal. Experimentalmente la elevación de la sobretensión es aproximadamente 54 mV cuando aumenta la concentración de KCl en un orden.

La concordancia de las deducciones teóricas y experimentales puede ser aún mayor, si aplicando la teoría de la capa doble, se tiene en cuenta la dependencia de $\psi_1$ no sólo

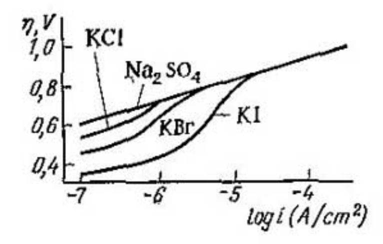



Fig. 86. Dependencia de la sobretensión del hidrógeno con respecto a la densidad de la corriente sobre el mercurio en las soluciones 1 N de las sales

de $c$, sino también de la carga del electrodo. Por cuanto si con altas las cargas negativas esta dependencia es pequeña (véase la fig. 65), en la primera aproximación se podría tomar en consideración sólo $\eta$ en función de $c$.

La ecuación (VIII.70) permite predecir la influencia de la adsorción específica de los aniones y los cationes sobre la sobretensión de hidrógeno. Ya que la adsorción específica de los aniones desplaza el potencial $\psi_1$ hacia el lado negativo, la sobretensión del desprendimiento del hidrógeno en presencia de aniones que se adsorben específicamente deberá disminuir. Las curvas $\eta$, log $i$ para soluciones ácidas de las sales con aniones activos superficialmente, que se exponen en la fig. 86, confirman esta deducción. La adsorción específica de los cationes que conduce al desplazamiento del potencial $\psi_1$ hacia el lado positivo, debe provocar el aumento de $\eta$. Realmente, la sobretensión del hi-

drógeno en presencia de cationes $Cs^+$ es mayor que en presencia de los cationes $Li^+$. El desplazamiento del potencial $\psi_1$ hacia el lado positivo es la causa fundamental del aumento de la sobretensión en presencia de cationes de tetrabutilamonio $[(C_4H_9)_4N]^+$ que se adsorben específicamente. En presencia de compuestos orgánicos tales como los alcoholes de la serie grasa, ácidos ogránicos, etc., la sobretensión del desprendimiento de hidrógeno aumenta en la región de los potenciales, dondo se adsorben esas sustancias. La influencia de las sustancias orgánicas se debe a la variación del potencial $\psi_1$ en su presencia, ya que la sustancia adsorbida varía la carga de la superficie con el

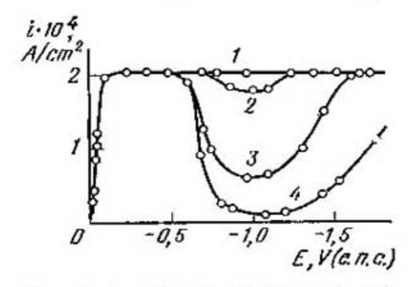



Fig. 87. Curvas de polarización de electrorreducción de los aniones $S_2O_8^{2-}$ sobre el electrodo amalgamado giratorio de cobre en soluciones: *1*, $10^{-3}$ N $K_2S_2O_8$ + 1N $NA_2SO_4$; *2*, $10^{-3}$ N $K_2S_2O_8$ + 0,1N $NA_2SO_4$; *3*, $10^{-3}$N $K_2S_2O_8$ + 0,008N $Na_2SO_4$; *4*, $10^{-3}$N $K_2S_2O_8$

potencial dado, y con el bloqueo de la superficie. Ese último efecto se produce por que la descarga de las partículas reaccionantes en la superficie cubierta por moléculas orgánicas se realiza a menor velocidad. Durante la adsorción de los alcoholes y los ácidos orgánicos ambos efectos —el efecto $\psi_1$ y el bloqueo— actúan en la misma dirección y conducen al freno del proceso de desprendimiento de hidrógeno.

La influencia de la capa eléctrica doble sobre la etapa de descarga también se ha investigado minuciosamente en el caso de reacciones de electrorreducción de los aniones $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $PtF_6^{2-}$, $MnO_4^-$, $BrO_4^-$ y otros. Estos aniones comienzan a reducirse con las cargas positivas de la superficie de los electrodos. En las proximidades del punto de la carga nula del metal al pasar de la carga positiva de la superficie a la negativa en soluciones diluidas la velocidad

de la electrorreducción de los aniones disminuye bruscamente. En la fig. 87 se muestran las curvas de polarización de la reducción de los aniones $S_2O_8^{2-}$ sobre el electrodo de disco giratorio de cobre amalgamado. Por haber un gran exceso de sal extraña la curva de polarización (curva *1*) posee la forma habitual de la curva del proceso que se limita por la difusión: la corriente crece al desplazarse el potencial hacia el lado catódico y alcanza el valor de la corriente límite de difusión. La altura del área de la corriente límite es proporcional a $\sqrt{\omega}$ conforme a la ecuación (VIII.15). Sin embargo al disminuir la concentración de la sal en la curva de polarización aparece un minimo cuya profundidad aumenta al diluir la solución. La corriente en el mínimo de la curva *4* no depende prácticamente de la velocidad de agitación de la solución, lo que demuestra su naturaleza cinética.

A. N. Frumkin y G. M. Florianovich explicaron la aparición del mínimo en las curvas de electrorreducción de los aniones basándose en la teoría de la descarga retardada. Realmente, la concentración superficial de los aniones reaccionantes, al pasar de la carga positiva de la superficie a la negativa, disminuye bruscamente, ya que los aniones se repelen del electrodo cargado negativamente [véase la ecuación (VIII.38) para $z_i < 0$]. Ello conduce al freno brusco de la electrorreducción de los aniones. La pendiente posterior de la corriente se debe a que al desplazarse el potencial hacia el lado negativo disminuye la energía de activación del proceso de electrorreducción [véase la ecuación (VIII.41)]. Utilicemos la ecuación (VIII.42) para describir cuantitativamente las características de polarización de la electrorreducción de los aniones. Supongamos que el anión reaccionante y el producto de la reacción no se adsorben específicamente sobre la superficie del electrodo: $g_O = g_R = 0$. Este supuesto se cumple, por ejemplo, al reducirse el anión $S_2O_8^{2-}$: $S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2SO_4^{2-}$. La adsorción específica de $SO_4^{2-}$ y, por visto, de $S_2O_8^{2-}$ sobre la superficie cargada positivamente es despreciable. Sobre el electrodo cargado negativamente no se adsorben específicamente ni $S_2O_8^{2-}$, ni $SO_4^{2-}$. Por eso la ecuación (VIII.42) se puede simplificar:

$$\vec{i} = nFc_O^0 k_s^0 \exp\left[\frac{(\alpha n - z_O) F\psi_1}{RT}\right] \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \qquad \text{(VIII.77)}$$

o

$$\ln \vec{i} = \text{const} + \ln c_O^0 + \frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} - \frac{\alpha n F E}{RT}. \qquad \text{(VIII.78)}$$

Si $\psi_1 = 0$, la dependencia de $\ln \vec{i}$ con respecto a $-E$ responde a la ecuación de Tafel. Si $\psi_1 < 0$ $(q < 0)$ para $z_0 < 0$ de la ecuación (VIII.78) se deduce, que la velocidad de la reacción es menor que si $\psi_1 = 0$. Si $\psi_1 > 0$ $(q > 0)$ la velocidad de la reacción es mayor que si $\psi_1 = 0$. La

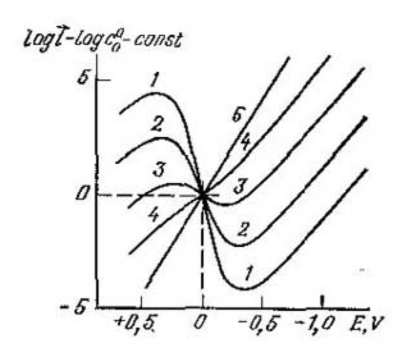



Fig. 88. Curvas de polarización calculada mediante la teoría de descarga retardada si $z_0 = -2$; $\alpha n = 0{,}5$ y $\psi_1 = \psi_0$ sobre electrodo de mercurio en soluciones:

*1*, 0,001N NaF; *2*, 0,01N NaF; *3*, 0,1N NAF; *4*, 0,9N NaF; *5*, para $\psi_0 = 0$.

figura 88 expone la familia de las características de polarización de electrorreducción del anión con $z_O = -2$ en presencia de diferentes concentraciones del electrólito 1,1-valente inactivo superficialmente calculadas mediante la ecuación (VIII.78). $E_{q=0}$ y $\left(\text{const} + \ln \quad c_O^0 - \frac{\alpha n E}{RT} E_{q=0}\right)$ son las coordenadas del punto general de todas las curvas. Para calcular las características de polarización de electrorreducción de los aniones durante la combinación de etapas de difusión y de descarga, o sea, curvas semejantes a las expuestas en la fig. 87, es indispensable aprovechar las

ecuaciones (VIII.61) y (VIII.77):

$$\frac{ii_d}{i_d - i} = nFk_s^0 c_O^0 \exp\left[\frac{(\alpha n - z_O) F\psi_1}{RT}\right] \times \\ \times \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right), \quad \text{(VIII.79)}$$

donde $i$ es la corriente «mezclada».

De la ecuación (VIII.78), si $z_O < 0$, se deduce que el desplazamiento del potencial $\psi_1$ hacia el lado positivo aumenta la corriente de descarga. Por eso la elevación de concentración de la sal extraña que disminuye el valor negativo de $\psi_1$ si $q < 0$, conduce a la desaparición del mínimo en la curva $i$, $E$. (Véase la fig. 87). La corriente en el mínimo de la curva para la misma concentración del electrólito se eleva en la fila: $Li^+ < Ca^{2+} < La^{3+}$, ya que el aumento de la carga del catión disminuye los valores negativos de $\psi_1$. La adsorción específica de los cationes inorgánicos, que se eleva en la fila $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, también provoca el aumento de la corriente en el mínimo de la curva de polarización (fig. 89). Aceleran también la electrorreducción de los aniones los cationes orgánicos que se adsorben específicamente y desplazan el potencial $\psi_1$ hacia el lado positivo. De este modo los datos experimentales respecto a la electrorreducción de los aniones concuerdan con la teoría de la descarga retardada.

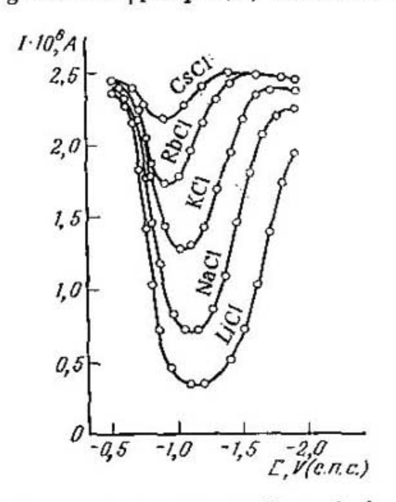



Fig. 89. Segmentos catódicos de los polarogramas de electrorreducción de $10^{-3}$ N $K_2S_2O_8$ en presencia de soluciones 0,01 N de sales

La reacción de electrorreducción de los aniones sobre la superficie del electrodo cargada negativamente es idónea para aclarar las regularidades de la influencia de la natura-

leza del metal sobre la velocidad de la etapa de descarga—ionización. Conforme a las ecuaciones de la teoría de descarga retardada la velocidad de esta etapa en función de la naturaleza del metal se determina por dos factores: a) dependencia de la energía de adsorción de las partículas reaccionantes y los productos de la reacción ($g_O$ y $g_R$) y b) la dependencia de la estructura de la capa eléctrica doble (potencial $\psi_1$) con respecto a la naturaleza del metal. Por cuanto las magnitudes $g_O$ y $g_R$ frecuentemente son desconocidas, es difícil la comprobación de estas deducciones teóricas. Durante la electrorreducción de los aniones sobre la superficie de electrodos cargada negativamente $g_O = g_R = 0$ la naturaleza del metal también debe reflejarse sólo a través del segundo factor, y por lo tanto, la variación de la velocidad de la electrorreducción de los aniones al pasar de un electrodo a otro, puede calcularse si se conocen los potenciales $\psi_1$. Estos últimos pueden determinarse partiendo de los datos sobre la estructura de la capa eléctrica doble en los electrodos en investigación.

Al comprobar las deducciones de la teoría de la descarga retardada sobre la influencia de la naturaleza del metal en la velocidad de la etapa de descarga la ecuación (VIII.78) resulta idóneo expresar de forma

$$\ln \vec{i} + \frac{z_O F}{RT}\psi_1 = \text{const} + \ln c_O^0 - \frac{\alpha n F}{RT}(E - \psi_1). \qquad \text{(VIII.80)}$$

Conforme a la ecuación (VIII.80) los datos experimentales en coordenadas $\left(\ln \vec{i} + \frac{z_O F}{RT}\psi_1\right) - (E - \psi_1)$ deben dar una dependencia rectilínea, que se denomina dependencia corregida de Tafel (d.c.t.). Ya que la constante en la ecuación (VIII.80) no depende de la naturaleza del metal, la d.c.t. debe coincidir en diferentes metales. Los datos sobre la electrorreducción del anión $S_2O_8^{2-}$ en diferentes metales (fig. 90) concuerdan plenamente con esta deducción de la teoría de descarga retardada (A. N. Frumkin, N. V. Fedorovich y colaboradores)*. La velocidad de la reacción de desprendimiento de hidrógeno depende fuertemente de la naturaleza

* Para comprobar las deducciones de la teoria de descarga retardada también es ha aplicado la reacción de electrorreducción de benzoquinona en dimetilformamida (R. Parsons). La benzoquinona prácticamente no se adsorbe en este disolvente sobre los electrodos, y por lo tanto la constante de velocidad $k_s$ resulta constante e igual a $\sim 5{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm/s sobre los electrodos de Pt, Pd, Rh, Ir, Au y Hg.

del metal. En la tabla 14 se exponen las corrientes de intercambio para la descarga de los iones $H_3O^+$ sobre diferentes metales. Se puede mostrar que la variación brusca de $i_0$ al pasar de Hg al Pt está condicionada por el crecimiento de la energía de adsorción del hidrógeno atómico.

La elevación de la energía de adsorción de hidrógeno conduce a que aumenta el llenado de la superficie con átomos

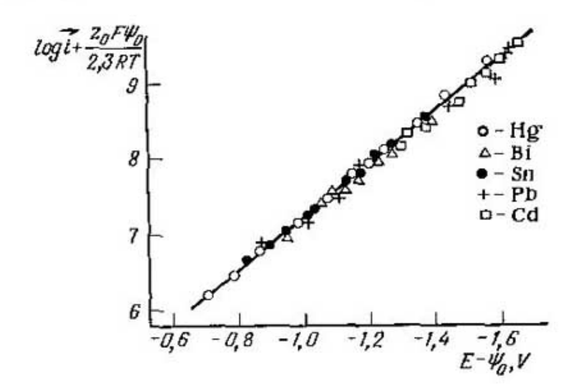



Fig. 90. Dependencias de Tafel corregidas para la reducción de los aniones $S_2O_8^{2-}$ en la solución $10^{-3}$ N $Na_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ N NaF en electrodos diferentes

$H_{ads}$. El hecho de que se toma en consideración esta circunstancia complica las ecuaciones de la teoría de descarga retardada. Realmente, supongamos que la superficie del metal es energéticamente homogénea y el llenado de la superficie con $H_{ads}$ es igual a $\theta$. La descarga de los iones hidrógeno se realizará sobre lugares libres de la superficie, cuya parte es igual a $(1 - \theta)$. Por eso para la velocidad de descarga es indispensable utilizar la ecuación

$$\overrightarrow{i} = nFk_s^{(\text{med})} c_O^0 (1-\theta) \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right). \quad \text{(VIII.81)}$$

Así pues, la variación de la velocidad de desprendimiento del hidrógeno al pasar de un metal a otro también se condiciona por la variación de $\theta$. De resultas la dependencia entre $\log i_0$ y $g_H$ pasa por el máximo. Al pasar de Hg, Pb hacia Ag, Fe y Pt la elevación de la energía del enlace Me — $H_{ads}$

produce el aumento de $i_0$. Pero para Mo, W, Ta en los cuales la energía de enlace es aún mayor que en el Pt, la corriente de intercambio de nuevo disminuye. El llenado de la superficie con el hidrógeno adsorbido conduce a que puede resultar más lenta no la etapa de descarga, sino las etapas subsiguientes de desprendimiento de $H_{ads}$, por ejemplo la desorbción electroquímica

$$H_{ads} + H_3O^+ + \bar{e} \rightarrow H_2 + H_2O$$

o la recombinación $2H_{ads} \rightarrow H_2$. Esta última etapa se puede considerar como una reacción química heterogénea subsiguiente. De este modo, al interpretar la influencia de la naturaleza

*Tabla 14*

CORRIENTES DE INTERCAMBIO PARA LA DESCARGA DE LOS IONES $H_3O^+$ SOBRE DIFERENTES ELECTRODOS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE HCl o $H_2SO_4$

| Electrodo | $i_0$, A/cm² | Electrodo | $i_0$, A/cm² |
|---|---|---|---|
| Hg | $7\cdot10^{-12}$ | Ag | $1\cdot10^{-8}$ |
| In | $8\cdot10^{-12}$ | Cu | $1{,}5\cdot10^{-7}$ |
| Zn | $5\cdot10^{-11}$ | Au | $3\cdot10^{-7}$ |
| Bi | $1\cdot10^{-10}$ | Fe | $3\cdot10^{-6}$ |
| Ga (liq) | $3\cdot10^{-10}$ | Pt | $\geqslant 0{,}1$ |

del metal sobre la velocidad del proceso electródico también es indispensable tener en cuenta la variación de la naturaleza de la etapa limitadora.

## 8. Regularidades de los procesos electródicos en condiciones de reacción química lenta

Anteriormente se han estudiado, en lo fundamental, los procesos electródicos más sencillos, que abarcan sólo la etapa de difusión y la etapa de descarga—ionización. En la práctica frecuentemente nos encontramos con procesos complicados por reacciones antecendentes o subsiguientes.

Prácticamente en el transcurso de los procesos cuya etapa limitadora es la reacción química, no se altera el equilibrio de la etapa de descarga—ionización y la ecuación de Nernst determina el potencial del electrodo. Así, para el proceso con

reacción química subsiguiente del orden $p$

$$\begin{gathered} \mathrm{O} \underset{\longleftarrow}{\overset{ne}{\longrightarrow}} \mathrm{R} \\ p\mathrm{R} \underset{\overleftarrow{v}}{\overset{\overrightarrow{v}}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \end{gathered} \tag{E}$$

el potencial del electrodo

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_\mathrm{O}}{c_\mathrm{R}}. \tag{VIII.82}$$

La diferencia de las longitudes de las flechas entre $p$R y B significa que el equilibrio de esta etapa se altera durante el paso de la corriente. La sobretensión del proceso catódico (E) se debe al exceso de la sustancia R en comparación con su concentración de equilibrio $\bar{c}_\mathrm{R}$ por la lentitud de la transformación de R en B. La sobretensión del proceso anódico (E) (transformación de B en R) la determina la insuficiencia de la sustancia R por la misma causa.

Supongamos que la reacción $p\mathrm{R} \rightleftarrows \mathrm{B}$ se realiza sobre la superficie del electrodo (reacción heterogénea lenta). La velocidad del proceso (E) será igual a

$$v = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v} = kc_\mathrm{R}^p - \overleftarrow{v}, \tag{VIII.83}$$

donde $\overrightarrow{v}$ es la velocidad de transformación de R en B; $\overleftarrow{v}$, la del proceso inverso; $k$, la constante de velocidad de la reacción química. Durante el equilibrio $v = 0$ y

$$\overrightarrow{v} = \overleftarrow{v} = v_0 = k\bar{c}_\mathrm{R}^p, \tag{VIII.84}$$

donde $v_0$ es la velocidad de intercambio.

Si en la solución hay exceso de sustancia B, se puede considerar que su concentración prácticamente no varía en el transcurso de la reacción y, por consiguiente, $\overleftarrow{v} = v_0 = k\bar{c}_\mathrm{R}^p$ si no hay equilibrio. Entonces

$$v = kc_\mathrm{R}^p - k\bar{c}_\mathrm{R}^p = v_0 \left[ \left( \frac{c_\mathrm{R}}{\bar{c}_\mathrm{R}} \right)^p - 1 \right]. \tag{VIII.85}$$

Así pues, la corriente que pasa a través del electrodo en condiciones estacionarias es igual a

$$i = nFv = nFv_0 \left[ \left( \frac{c_\mathrm{R}}{\bar{c}_\mathrm{R}} \right)^p - 1 \right] = i_0 \left[ \left( \frac{c_\mathrm{R}}{\bar{c}_\mathrm{R}} \right)^p - 1 \right], \tag{VIII.86}$$

donde $i_0 = nFv_0$ es la densidad de la corriente de intercambio, condicionada por la velocidad de la reacción química.

El potencial del electrodo en condiciones de equilibrio

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{c}_O}{\bar{c}_R}. \qquad \text{(VIII.87)}$$

Al pasar la corriente, ya que la magnitud $\bar{c}_O$ conserva el valor anterior, y $\bar{c}_R$ adquiere el valor $c_R$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{c}_O}{c_R}. \qquad \text{(VIII.88)}$$

Por eso la sobretensión del proceso (E) es igual a

$$\eta = -\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln c_R - \frac{RT}{nF} \ln \bar{c}_R = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R}{\bar{c}_R}. \qquad \text{(VIII.89)}$$

Sustituyendo en la ecuación (VIII.89) $c_R/\bar{c}_R$ de la ecuación (VIII.86), hallamos

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_0}\right). \qquad \text{(VIII.90)}$$

Si las sobretensiones catódicas son altas ($\eta \gg RT/nF$) $i/i_0 \gg 1$, y

$$\eta \approx -\frac{RT}{pnF} \ln i_0 + \frac{RT}{pnF} \ln i. \qquad \text{(VIII.91)}$$

De este modo, con altas sobretensiones catódicas, la dependencia entre $\eta$ y $\ln i$ obedece a la ecuación de Tafel. Sin embargo, a diferencia de la ecuación (VIII.54) en la correlación (VIII.91) entra no la magnitud $\alpha$, sino el orden de la reacción $p$.

La ecuación (VIII.91) fue deducida por I. Tafel estudiando el proceso de desprendimiento catódico del hidrógeno y presuponiendo que la etapa lenta de este proceso es la recombinación de los átomos de hidrógeno al formar moléculas de hidrógeno, por lo que la teoría de desprendimiento de hidrógeno de Tafel se denomina teoría de recombinación. Ya que para desprender el hidrógeno mediante el mecanismo de Tafel $p = 2$ y $n = 1$, entonces la inclinación de la curva de polarización en coordenadas $\eta$ — $\log i$ si $\eta$ son altas debe ser igual a 2,3 RT/2F $\cong$ 29 mV a 25° C. Sobre el electrodo de mercurio la inclinación de la curva de polarización del desprendimiento de hidrógeno es aproximadamente igual a

116 mV. La teoría de recombinación tampoco permite (sin supuestos complementarios) explicar la dependencia de $\eta$ con respecto al pH y a la composición de la solución, de modo que no es aplicable al proceso de desprendimiento catódico del hidrógeno sobre el mercurio. No obstante es indispensable tener en cuenta la lentitud de la recombinación de los átomos de hidrógeno para los metales que lo adsorben bien (los del grupo de platino y de hierro). Si las sobretensiones son bajas $\left(|\eta| \ll \frac{RT}{nF}\right)\frac{i}{i_0} \ll 1$ y de la ecuación (VIII.90) se deduce

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \cdot \frac{i}{i_0}, \qquad \text{(VIII.92)}$$

o sea, cerca del potencial de equilibrio la característica de polarización es lineal. Si son altas las sobretensiones anódicas la corriente anódica alcanza la magnitud límite $i_0$ que se determina por la naturaleza de la reacción química y por el estado de la superficie del electrodo y no depende de la velocidad de agitación de la solución. Si la reacción química heterogénea lenta antecede la etapa de descarga, en tales condiciones la corriente cinética límite, igual a $i_0$, debe observarse en la curva de polarización catódica, y la curva anódica debe satisfacer la dependencia de Tafel (VIII.91).

Se reveló por primera vez el papel, que juegan las reacciones químicas homogéneas en la cinética electroquímica, durante las mediciones polarográficas sobre un electrodo de gota de mercurio (R. Brdichka y K. Visner). Durante la reducción polarográfica de algunos ácidos orgánicos débiles con pequeños pH sólo se observa la onda de reducción de moléculas no disociadas de esos ácidos. Al aumentar el pH la altura de dicha onda disminuye, y si los potenciales son más negativos, surge la onda de reducción de los aniones de los ácidos. La altura de la primera onda es más baja que la calculada mediante la ecuación de Ilcovich para la concentración de moléculas no disociadas del acido en la solución. La corriente de esa onda no depende prácticamente de la altura de la columna de mercurio lo que indica su naturaleza cinética. Se confirma esto último también con la alta energía de activación del proceso que corresponde a la primera onda, lo que significa que la corriente de la primera onda está limitada por la velocidad de la reacción química homogénea de protonización: $A^- + H^+ \rightarrow HA$. La velocidad de

los procesos electródicos también puede limitarse por otras reacciones químicas lentas (deshidratación, disociación o formación de partículas complejas).

R. Brdichka y K. Visner propusieron la primera interpretación teórica de las corrientes cinéticas estudiando el proceso con la etapa química homogénea lenta antecedente

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} O \overset{n\bar{e}}{\rightleftarrows} R \qquad (F)$$

basándose en el concepto de la capa reaccionante. Se llama capa reaccionante a la capa de la solución en la cual se altera el equilibrio de la etapa química del proceso electródico al pasar la corriente. Esta se determina por el número de partículas electroquímicamente activas O (moléculas HA en el ejemplo expuesto), que se forman dentro de los límites de la capa reaccionante por unidad de tiempo:

$$i = nFk_1c_A^s\delta_r, \qquad (VIII.93)$$

donde $k_1$ es la constante de velocidad de la reacción de formación de O; $c_A^s$, la concentración de la sustancia A en la capa reaccionante; $\delta_r$ el grosor de la capa reaccionante. El tiempo medio de existencia de las partículas O en la capa reaccionante es inversamente proporcional a $k_2$ : $t_{med} = 1/k_2$. Durante ese tiempo, conforme a la fórmula de Einstein—Smoluchovski, la partícula puede recorrer una distancia igual a $\sqrt{2Dt_{med}}$. Todas las partículas O de la capa reaccionante logran durante su existencia llegar al electrodo y descargarse. El grosor de la capa debe ser inferior a $\sqrt{2Dt_{me}}$, ya que algunas partículas se mueven paralelamente a la superficie o apartándose de ella. El análisis teórico condujo a la deducción de que

$$\delta_r = \sqrt{Dt_{med}} = \sqrt{D/k_2} = \sqrt{DK_e/k_1}, \qquad (VIII.94)$$

donde $K_e = k_1/k_2$ es la constante de equilibrio de la reacción química. Por lo tanto

$$i = nFk_1c_A^s\sqrt{DK_e/k_1} = nFc_A^s\sqrt{Dk_1K_e}, \qquad (VIII.95)$$

y la corriente media, que atraviesa un electrodo de gota de mercurio es igual a

$$\bar{I} = nFc_A^s\sqrt{Dk_1K_es}, \qquad (VIII.96)$$

donde $\bar{s}$ es la superficie media de la gota en el período de su vida. Este, a 25° C, es igual a: $\bar{s} = 1/\tau \int_0^\tau 8{,}5 \cdot 10^{-3} \times$ $\times\, m^{2/3} t^{2/3}\, dt = 5{,}1 \cdot 10^{-3}\, m^{2/3} \tau^{2/3}$. La magnitud $c_A^s$ se puede calcular aplicando la ecuación de Ilcóvich (VIII.27):

$$\bar{I} = 6{,}29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_A^0 - c_A^S) = \\ = \bar{I}_d - 6{,}29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_A^S, \quad \text{(VIII.97)}$$

de donde se deduce

$$c_A^S = \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{6{,}29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}}. \quad \text{(VIII.98)}$$

Sustituyendo las expresiones para $\bar{s}$ y $c_A^s$ en la ecuación (VIII.96), obtenemos

$$\bar{I} = \frac{0{,}81 \sqrt{k_1 K_e \tau}\, \bar{I}_d}{1 + 0{,}81 \sqrt{k_1 K_e \tau}}. \quad \text{(VIII.99)}$$

Si la velocidad de la reacción química es tan alta que $0{,}81 \sqrt{k_1 K_e \tau} \gg 1$, entonces $\bar{I} = \bar{I}_d$. Si $0{,}81 \sqrt{k_1 K_e \tau} \ll 1$ el proceso se limita por la etapa química y

$$\bar{I} = 0{,}81 \sqrt{k_1 K_e \tau}\, \bar{I}_d. \quad \text{(VIII.100)}$$

La ecuación (VIII.100) ha sido utilizada para determinar las constantes de velocidad de las reacciones químicas en volumen. Los $k_1$ obtenidos por el método polarográfico en una serie de casos coinciden con los calculados por la correlación de Brönsted o con los obtenidos por métodos de relajación (véase el cap. IV). La falta de coincidencia para algunas reacciones testimonia la influencia del campo eléctrico de la capa doble sobre la velocidad de los procesos químicos.

## 9. Polarización durante la formación de nueva fase

Los procesos electródicos con formación de nueva fase están extremadamente extendidos, son multifacéticos y se utilizan ampliamente. A ellos pertenecen la precipitación catódica de los metales (electrocristalización catódica), la formación anódica de los óxidos, hidróxidos o sales de metales poco solubles (electrocristalización anódica) y el desprendimiento de productos gaseosos.

M. Volmer y T. Erdey—Grúz (1931) emitieron el supuesto de que sobre una superficie sólida ideal durante la precipi-

tación catódica del metal es lenta la etapa de formación de núcleos de cristalización tri- y bidimensionales (con grosor de una capa atómica) y la sobretensión $\eta$ se debe al trabajo de formación de tales núcleos. Durante la formación lenta de núcleos tridimensionales debe observarse la dependencia lineal entre el logaritmo de la velocidad de electroprecipitación del metal y $1/\eta^2$:

$$\log I = k_1 - k_2/\eta^2, \qquad \text{(VIII.101)}$$

donde $k_1$ y $k_2$ son constantes. Durante la formación lenta del núcleo bidimensional se cumple la correlación

$$\log I = k_3 - k_4/\eta. \qquad \text{(VIII.102)}$$

R. Kaishef, E. Budevsky y sus colaboradores demostraron que las ecuaciones (VIII.101) y (VIII.102) se cumplen sólo bajo condiciones especiales al realizar la electrocristalización (caras sin dislocaciones, monocristalinas, electrólisis utilizando impulsos de la corriente o potencial de duración y forma determinadas). Sobre electrodos reales la etapa de formación de los núcleos no es limitadora. En dependencia de condiciones la velocidad de la electroprecipitación se determina por la difusión de los iones hacia la superficie del electrodo, por la etapa de descarga de los iones, por la difusión superficial del ion descargado (este ion se denomina adión o adátomo) o por la etapa de ubicación del adión en la red cristalina. Juega un papel especial en los procesos de electrocristalización la presencia de dislocaciones en hélice, de escalones de la altura atómica y de macroescalones. Frecuentemente durante la electrocristalización se emplean no electrólitos sencillos, sino complejos. En tales condiciones pueden ser lentas las etapas químicas de disociación de los iones complejos que anteceden al proceso de precipitación del metal.

La utilización práctica de la electroprecipitación de los metales, galvanoplastia, fue propuesta por el académico ruso B. S. Jacobi en 1837. Las propiedades de los revestimientos se pueden regular eficientemente, añadiendo a la solución sustancias orgánicas (N. A. Isgarishev). Por eso la investigación de la influencia de las sustancias orgánicas sobre los procesos de electroprecipitación posee gran importancia práctica. En presencia de algunas de ellas la velocidad de electroprecipitación de una serie de metales no depende del potencial en la región de adsorción de la sustancia orgánica (M. A. Loshkariov). La corriente límite observada resulta

inferior a la corriente límite de difusión. La dependencia entre la corriente y el grado de llenado de la superficie $\theta$ por la sustancia orgánica la describe la correlación

$$i = kc_0 \exp(-a\theta^m), \qquad \text{(VIII.103)}$$

donde $k$ y $a$ son constantes; $m > 1$. Las sustancias orgánicas actúan selectivamente, frenando la reducción de unos iones y no influyendo en la reducción de otros. Para explicar el efecto de Loshkariov se ha enunciado un supuesto sobre la penetración lenta de las partículas reaccionantes a través de la capa adsorbida de la sustancia orgánica. La energía de activación de este proceso es debida a la indispensable deformación de la película del adsorbato al penetrar los iones hacia la superficie del electrodo. La adición de sustancias orgánicas se emplea ampliamente para obtener revestimientos lisos y brillantes (N. T. Kudriávtsev, K. M. Gorbunova, Y. Y. Matulis, S. S. Kruglikov, etc.). Las sustancias orgánicas —niveladores y generadores de brillo— se adsorben preferentemente en salientes, donde surgen condiciones más favorables para el suministro de esas sustancias hacia la superficie, e impiden la precipitación del metal en dichos sectores, mientras que se llenan paulatinamente las cavidades.

Al desprenderse los productos gaseosos sobre el electrodo surge la sobretensión debida a la formación de las burbujas del gas. Esta sobretensión es relativamente baja y prácticamente no supera 50—70 mV. Sin embargo, la etapa de formación de las burbujas puede resultar limitadora en metales en los cuales la sobretensión del proceso de desprendimiento del gas es pequeña (por ejemplo, al desprenderse hidrógeno sobre platino platinado o sobre negro de paladio). A. N. Frumkin y B. N. Kabanov han estudiado el mecanismo de formación de las burbujas sobre los electrodos.

## *Capítulo IX*

## ALGUNOS ASPECTOS DE APLICACIÓN DE LA ELECTROQUÍMICA

Los métodos electroquímicos se emplean ampliamente en diversas esferas de la producción y la técnica actuales y constituyen la base de la electroquímica aplicada.

## 1. Corrosión de los metales y métodos de protección

Se llama corrosión el proceso de destrucción espontánea de los metales en contacto con el medio ambiente. Los fenómenos corrosivos suelen surgir en la esfera de la técnica por contacto de los metales con las soluciones de electrólitos. Por eso el proceso corrosivo suele ser un típico proceso electroquímico. Por ejemplo, la corrosión atmosférica, la más extendida, aparece en las películas finas de electrólitos que surgen sobre la superficie de los metales como resultado de adsorción, condensación o contacto directo con agua y la disolución en ella de gases y sales activas a la corrosión ($O_2$, $SO_2$, $NO_2$, NaCl, etc.).

Veamos los fundamentos de la teoría electroquímica de la corrosión en el caso de la disolución del zinc en un ácido. Supongamos inicialmente que el electrodo de zinc está sumergido en solución acuosa de $ZnCl_2$ y adquirió el potencial

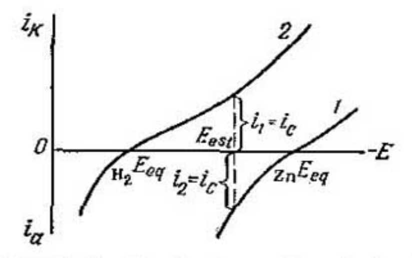



Fig. 91. Curvas de polarización de separación e ionización del zinc (*1*) y de desprendimiento e ionización del hidrógeno (*2*)

de equilibrio $_{Zn}E_e$ que corresponde a la ecuación de Nernst. Al desviarse el potencial del electrodo hacia el lado catódico de $_{Zn}E_e$, en su superficie se separará el zinc. Al desviarse el potencial hacia el lado anódico, se efectuará la disolución anódica del zinc. Si $E = {}_{Zn}E_e$, $\vec{i}_1 = \overleftarrow{i}_1 = i_{01}$. La fig. 91 muestra las curvas de polarización de separación e ionización del zinc y las de polarización de desprendimiento e ionización del hidrógeno molecular sobre el zinc de la solución $ZnCl_2 + HCl$. Por cuanto el potencial de equilibrio $_{Zn}E_e$ es más negativo que el potencial reversible de hidrógeno $_{H_2}E_e$, al añadir el ácido a la solución de $ZnCl_2$ sobre la superficie del zinc se realiza la descarga de iones hidró-

geno, proceso debido al desprendimiento de los electrones del metal y al desplazamiento del potencial de zinc hacia el lado anódico. Al desviarse el potencial hacia el lado anódico disminuye la velocidad de desprendimiento de hidrógeno, y aumenta la velocidad de disolución del zinc. Por fin, se establece un estado estacionario, en el cual las velocidades de desprendimiento de hidrógeno $i_2$ y de disolución del zinc $-i_1$ son iguales: $-i_1 = i_2$ y además el electrodo adquiere un cierto potencial $E_{est}$, intermedio entre ${}_{Zn}E_e$ y ${}_{H_2}E_e$. Se denomina éste *potencial estacionario*, y la velocidad de disolución del metal con $E_{est}$ $i_a = - i_1 = i_2$, velocidad de autodisolución.

De este modo, el proceso de disolución del zinc en el ácido clorhídrico

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

es en realidad resultado del transcurso simultáneo de siguientes reacciones electroquímicas conjugadas:

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} \underset{\overleftarrow{i_1}}{\overset{\overrightarrow{i_1}}{\rightleftarrows}} Zn \tag{A}$$

$$H_3O^+ + \bar{e} \underset{\overleftarrow{i_2}}{\overset{\overrightarrow{i_2}}{\rightleftarrows}} \frac{1}{2} H_2 + H_2O \tag{B}$$

Si no hay limitaciones difusivas la velocidad de disolución del zinc puede expresarse como

$$-i_1 = \overrightarrow{i_1} - \overleftarrow{i_1}, \tag{IX.1}$$

y la velocidad de desprendimiento de hidrógeno, como

$$i_2 = \overrightarrow{i_2} - \overleftarrow{i_2}. \tag{IX.2}$$

Con el potencial estacionario

$$\overleftarrow{i_1} - \overrightarrow{i_1} = \overrightarrow{i_2} - \overleftarrow{i_2} \tag{IX.3}$$

o

$$\overrightarrow{i_1} + \overrightarrow{i_2} = \overleftarrow{i_1} + \overleftarrow{i_2}. \tag{IX.4}$$

La ecuación (IX.4) se puede considerar como consecuencia natural del equilibrio de los procesos de formación y consumo de los electrones. En el caso analizado sobre la super-

ficie del electrodo se efectuaban dos procesos catódicos y otros dos anódicos. En caso general el número de procesos catódicos y anódicos conjugados puede ser mucho mayor. Por ejemplo, pueden transcurrir reacciones electroquímicas con participación del disolvente, de oxígeno disuelto u otros oxidantes o reductores presentes en la solución; en las aleaciones son posibles procesos electroquímicos con participación de los componentes de fundidos. Por eso, en lugar de la ecuación (IX.4) en caso general es indispensable escribir

$$\sum_k \vec{i}_k = \sum_k \overleftarrow{i}_k, \tag{IX.5}$$

o sea, que para el potencial estacionario la suma de las velocidades de todos los procesos catódicos es igual a la suma de velocidades de todos los procesos anódicos.

Entre los potenciales estacionario y de equilibrio existen las siguientes diferencias:

1. El potencial de equilibrio corresponde a la igualdad de velocidades de las reacciones con participación de las formas oxidada y reducida de la misma sustancia, y el potencial estacionario, a la igualdad de velocidades sumarias de las reacciones catódicas y anódicas para varios sistemas diferentes.

2. Para el potencial de equilibrio la composición de las fases es constante. Si el potencial es estacionario, la composición química del sistema varía paulatinamente. Por ejemplo, al disolverse el zinc, se eleva la concentración de los iones del mismo en la solución, disminuye la concentración de los iones hidrógeno y simultáneamente se acumula hidrógeno gaseoso. Por cuanto las velocidades de los procesos dependen de las concentraciones de los componentes de la solución, en principio el potencial estacionario debe variar en el tiempo, aunque esta variación pueda ser muy lenta.

3. El potencial de equilibrio no depende del estado de la superficie del electrodo, por ejemplo, del método de tratamiento previo de la superficie, de la adsorción sobre el electrodo de sustancias orgánicas, de qué caras cristalográficas forman la superficie, etc. Todos esos factores modifican igualmente las velocidades de los procesos catódico y anódico. Sólo es indispensable tener en cuenta que al disminuir intensamente la corriente de intercambio comienza a manifestarse la presencia en la solución de diferentes mezclas capaces de oxidarse o reducirse y con ello provocar una desvia-

ción del potencial del sistema de su valor de equilibrio. Recordemos también que los potenciales de oxidación-reducción no dependen del material del electrodo. El potencial estacionario en principio depende de todos los factores que influyan sobre la velocidad de los procesos electródicos. Por eso los potenciales estacionarios frecuentemente se reproducen mal.

Para determinar la corriente de autodisolución $i_n$ resulta idóneo representar las características de polarización de los procesos que transcurren sobre el electrodo por coordenadas

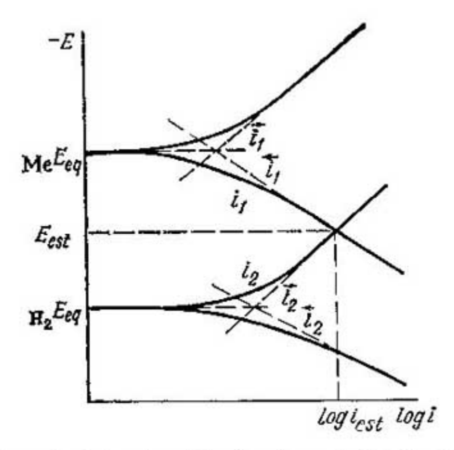



Fig. 92. Influencia del potencial sobre las velocidades de las reacciones de descarga o ionización del metal ($\vec{i}_1$ e $\vec{i}_1$) e hidrógeno ($\vec{i}_2$ e $\overleftarrow{i}_2$) y sobre la velocidad sumaria de la disolución del metal ($i_1$) y del desprendimiento del hidrógeno ($i_2$) del potencial

semilogarítmicas (fig. 92). Las coordenadas del punto de intersección de las curvas de polarización que corresponden a velocidades efectivas de disolución del metal ($-i_1$) y de desprendimiento del hidrógeno ($i_2$) corresponden a log $i_a$ y $E_s$.

Puede controlarse si la noción del proceso corrosivo como conjunto de reacciones electroquímicas conjugadas es o no correcta, determinando la corriente de autodisolución a partir de las características de polarización de las reacciones correspondientes y comparándola bien con las determina-

ciones directas de $i_a$ mediante la disminución de la masa del metal (método gravimétrico del estudio de la corrosión), bien con la velocidad del desprendimiento del hidrógeno (método volumétrico), con la variación de la concentración de los iones del metal en la solución o con otros métodos. Se ha obtenido la coincidencia cuantitativa para muchos sistemas entre las determinaciones electroquímicas y directas de $i_a$, lo que indica la justeza de la teoría electroquímica de la corrosión (A. N. Frumkin, Y. M. Kolotirkin, Y. V. Durdin, etc.).

Una representación gráfica de las curvas de polarización análoga a la de la fig. 92 se utiliza ampliamente al analizar los diferentes tipos de corrosión. Es particularmente extendida e importante en sentido práctico la autodisolución en presencia del oxígeno disuelto del aire, que algunas veces se llama corrosión con depolarización oxigenada. Veamos la corrosión de los metales en solución ácida saturada de oxígeno con cuya participación transcurre la siguiente reacción sumaria:

$$O_2 + 4\bar{e} + 4H^+ \underset{\overleftarrow{i_3}}{\overset{\overrightarrow{i_3}}{\rightleftarrows}} 2H_2O \qquad (C)$$

Como muestra la fig. 92, para determinar $i_a$ y $E_{est}$ se pueden utilizar las curvas de polarización que caracterizan las velocidades efectivas de disolución del metal y de desprendimiento del hidrógeno. Es indispensable, además, tener en cuenta durante la corrosión con depolarización oxigenada la curva de polarización de la ionización del oxígeno. Por cuanto la solubilidad de éste en soluciones de electrólitos no excede de $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, sobre esa curva de polarización se observa un área de la corriente límite de difusión. En la fig. 93 corresponde a la corriente límite respecto a oxígeno el segmento vertical de la curva de $i_3$ en función de $-E$. Durante la autodisolución del metal I, determinando $i_a^I$, prácticamente se puede tomar sólo en consideración las velocidades de disolución del metal y del desprendimiento de hidrógeno. La autodisolución del metal II transcurre a costa del desprendimiento de hidrógeno y también de la reducción del oxígeno. La velocidad de autodisolución se determina para el metal III por la velocidad de difusión del oxígeno hacia su superficie, y por lo tanto, depende de las condiciones de agitación, viscosidad

de la solución y otros factores. Pero si el metal posee velocidades de disolución anódica aún más bajas que el metal III, su velocidad de autodisolución se determinará también por la velocidad de reducción del oxígeno, pero ya no por la etapa de difusión, sino por la de descarga, ionización. De la fig. 93 se desprende que en presencia de oxígeno es posible la corrosión de los metales para los cuales se cumple la desigualdad: $_{O_2}E_e >$ $> _{Me}E_e > _{H_2}E_e$.

La condición general de autodisolución de los metales tiene la forma: $_{Me}E_e <$ $< _{Ox}E_e$, donde $_{Ox}E_e$ es el potencial de equilibrio del proceso electroquímico conjugado con participación del oxidante Ox.

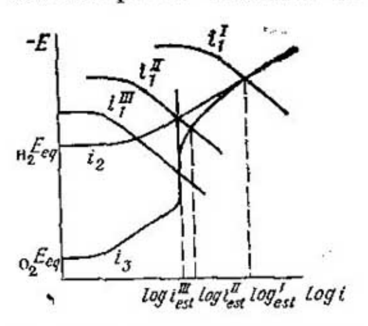



Fig. 93. Curvas de polarización de la disolución anódica de los metales ($i_1^I$, $i_1^{II}$, $i_1^{III}$), desprendimiento del hidrógeno ($i_2$) y reducción del oxígeno ($i_3$):

$i_a^I$, $i_a^{II}$, $i_a^{III}$, corrientes de autodisolución de los metales I, II y III

Hasta ahora hemos visto la corrosión de metales puros. En la práctica los metales frecuentemente contienen impurezas e inclusiones de distintos tipos, lo que se manifiesta sensiblemente en la velocidad de corrosión. Supongamos, por ejemplo, que zinc contenga inclusión de cobre (fig. 94, *a*). El potencial estacionario de éste es más positivo que el del primero. Por eso el metal fundamental y la inclusión forman un elemento galvánico microscópico —elemento local— y surge la corriente local: dentro del metal los electrones se desplazan del zinc hacia el cobre, en la solución la dirección de la corriente es contraria. El potencial del zinc se desplaza hacia el lado anódico lo que conduce a la aceleración de la disolución anódica del zinc y a la disminución de la velocidad de desprendimiento de hidrógeno sobre el mismo. Al mismo tiempo sobre la superficie de la inclusión tiene lugar un desprendimiento intenso de hidrógeno. El mecanismo de funcionamiento de los elementos locales lo puede representar con gran acierto la fig. 94, *b*. La curva *1* caracteriza la disolución anódica del metal fundamental; la *2*, el desprendimiento de hidró-

geno sobre el mismo. Al conectar, la sobretensión de hidrógeno es más baja, como lo refleja la curva *3*. Por eso, de hecho, el proceso corrosivo depende de la velocidad de la disolución anódica del metal y del desprendimiento de hidrógeno en la conexión. Las reacciones, a las cuales corresponden las curvas *1* y *3*, transcurren en sectores de superficie de diferentes dimensiones. Como la fuerza sumaria de la corriente catódica debe ser igual a la fuerza sumaria de la corriente anódica, las densidades de ambas

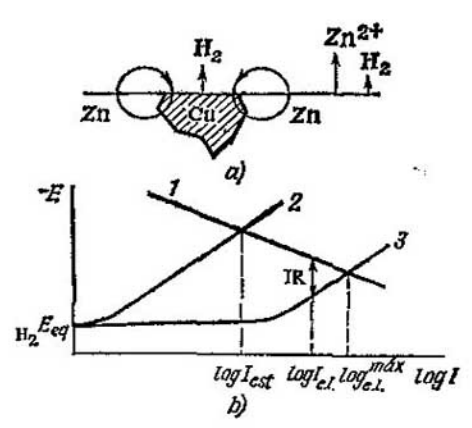



Fig. 94. Corrientes locales al disolverse el zinc con inclusiones de cobre (*a*) y curvas de polarización del elemento local (*b*)

corrientes no son iguales. Por eso en la fig. 94, *b* se ubican en el eje de abscisas log $I$ y no log $i$. La magnitud $I^{máx}_{e.l}$ caracteriza la corriente máxima del elemento local. Si funciona este elemento en condiciones estacionarias entre el ánodo y el cátodo se mantiene cierta diferencia de potencial, igual a la caída óhmica del potencial en la solución: $\Delta E = IR$. Por eso la corriente real $I_{e.l}$ resulta inferior a $I^{máx}_{e.l}$. En la práctica, cuando se utilizan las aleaciones técnicamente importantes es indispensable tener en cuenta la presencia de algunos tipos de sectores catódicos y anódicos: la diferencia entre la superficie de los granos de componentes aislados y los bordes de los granos, donde al solidificarse tiene lugar la acumulación de alguna mezcla;

el revestimiento con productos del proceso corrosivo de una parte de la superficie, etc.

Una de las vías para disminuir la velocidad de su corrosión es el aumento de grado de pureza del metal individual. Además cuando se confeccionan construcciones metálicas de distintos metales (o aleaciones) conviene tener en cuenta la aparición entre los metales de corrientes eléctricas que pueden producir la destrucción de diversas partes de dichas construcciones.

Uno de los métodos más extendidos de protección contra la corrosión es la polarización catódica del metal. La fig. 92 muestra que al desviarse el potencial del metal hacia el lado negativo de $E_{est}$ disminuye la velocidad de disolución anódica del metal, y la velocidad de desprendimiento de hidrógeno aumenta, o sea la polarización catódica disminuye la velocidad de corrosión. La polarización catódica puede efectuarse partiendo de una fuente exterior de corriente. Este método se llama método de *defensa catódica.* También se puede unir el metal fundamental a otro metal (protector) que se halle situado más a la izquierda en la serie electroquímica. Frecuentemente se utiliza magnesio o aluminio, con los cuales se protegen rieles, mástiles y otras construcciones. El protector sè disuelve paulatinamente y hay que renovarlo constantemente. Otro tipo de ejemplo de protección es también la galvanización del hierro. Este constituye el cátodo del elemento local y el zinc, el ánodo. Por consiguiente, las corrientes locales producen la corrosión del revestimiento, mientras que el hierro resulta protegido contra ésta.

Con el mismo fin protector se utilizan también ampliamente *inhibidores,* sustancias que disminuyen las corrientes de disolución anódica del metal, de desprendimiento de hidrógeno o las velocidades de ambos procesos. La fig. 95 muestra el mecanismo de acción de los inhibidores. Los inhibidores se clasifican en anódicos, catódicos e inhibidores de tipo mixto, según las velocidades de qué procesos, anódico, catódico o ambos, disminuyen. Los primeros desplazan el potencial estacionario hacia el lado anódico, y los segundos hacia el lado catódico. Los inhibidores de tipo mixto pueden desplazar $E_{est}$ hacia el lado anódico o catódico o no variarlo según cual sea el grado de freno de los procesos correspondientes. Los inhibidores mixtos resultan los más efectivos. Como inhibidores de la corro-

sión ácida se utilizan diversas sustancias orgánicas, cuyas moléculas contienen amino, imino, tio y otros grupos. Condición indispensable de la acción inhibidora de estas sustancias es su adsorción sobre la superficie del metal.

La protección de la corrosión de los metales puede basarse en el fenómeno de la *pasividad*, lo que significa que la velo-

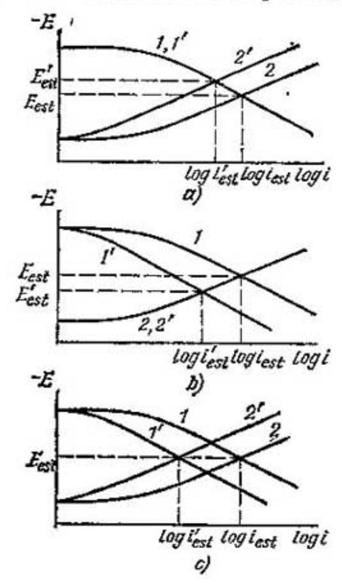



Fig. 95. Acción de los inhibidores de los tipos catódico (*a*), anódico (*b*) y mixto (*c*):
1, curva de disolución anódica de los metales; 2, curva de desprendimiento catódico de hidrógeno; 1', 2', curva de disolución del metal y desprendimiento de hidrógeno en presencia del inhibidor

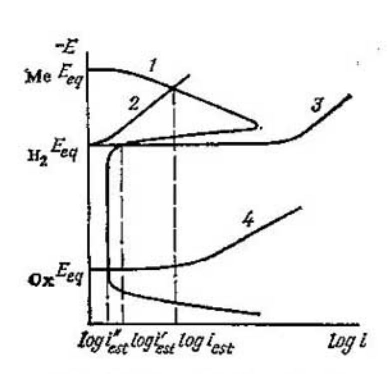



Fig. 96. Autodisolución del metal durante la pasivación:
1, disolución anódica del metal que se pasiva; 2, desprendimiento de hidrógeno en el metal; 3, desprendimiento de hidrógeno en el metal noble, espolvoreado sobre el metal que se protege; 4, reducción de oxígeno o cualquier otro oxidante; $i_a$, $i'_a$ e $i''_a$, corrientes de autodisolución del metal

cidad de la disolución anódica del metal decae bruscamente, logrado el valor determinado del potencial. El metal pasa al llamado estado pasivo, que se caracteriza por velocidades de disolución poco considerables. La caracte-

rística de la polarización típica del metal que se pasiva se muestra en la fig. 96. La elevación de la corriente con las polarizaciones anódicas considerables suele estar vinculada con el desprendimiento de hidrógeno*.

Aun no está explicada del todo la naturaleza de la pasividad de los metales. Sin embargo, está claro que provoca el fenómeno la formación de películas de óxido o salinas de quimiadsorción y fase que surgen al disolver los metales. La formación de películas de óxido es la causa de la estabilidad de muchos metales, por ejemplo, del aluminio. La fig. 96 muestra que se puede disminuir la velocidad de corrosión si se desplaza el potencial del metal hacia la región de pasividad, o sea, por la protección anódica de los metales. Para eso se recurre a la polarización anódica del metal desde una fuente exterior de la corriente. La protección anódica también se realiza espolvoreando un metal más noble sobre el que se protege, utilizando los metales nobles como adiciones de aleación o protectoras. Como resultado el metal fundamental se polariza anódicamente y pasa al estado pasivo. La presencia en la solución de oxidantes, por ejemplo, de oxígeno, etc., puede provocar el traspaso al estado pasivo (fig. 96). Así, $HNO_3$ y $H_2SO_4$ concentrados provocan la pasivación del hierro, lo que permite utilizar recipientes de hierro para transportar los ácidos sulfúrico y nítrico. La formación de capas de óxido no sólo influye sensiblemente sobre la disolución anódica de los metales, sino que también conduce a la inhibición de muchos otros procesos electródicos. Por eso el estudio del mecanismo de pasivación, de los procesos de formación, aumento de las capas de óxido y sus propiedades sobre electrodos metálicos es un problema importante de la electroquímica moderna.

El mecanismo electroquímico no es el único mecanismo de disolución de los metales. Se conocen casos, en los que dicha disolución ocurre directamente en un solo acto, por mecanismo químico:

$$Me + Ox \rightarrow Me^{z+} + Red$$

Está demostrado el mecanismo químico para procesos de disolución de las amalgamas de metales alcalinos y alca-

* Algunas veces con grandes $E$ anódicos se acelera de nuevo el proceso de disolución del metal, fenómeno que se llama de repasivación.

linotérreos en álcalis, de cromo, aceros cromados y manganeso en ácidos. La velocidad del proceso en el mecanismo químico no depende del potencial y no se observa concordancia entre la cantidad de la electricidad aplicada y del metal disuelto (Ya. M. Kolotirkin, V. N. Kórshunov).

Es indispensable señalar la importancia práctica del proceso de disolución anódica local rápida de los metales, en el cual se basa el *tratamiento dimensional electroquímico* (TDEQ). Su esencia consiste en que la pieza que se elabora por dicho proceso se conecta al polo positivo de una fuente de corriente y el instrumento que lo realiza se conecta al negativo. Por la holgura entre la pieza y el instrumento se hace pasar a gran velocidad una solución de electrólito lo que asegura la disolución anódica del metal del lingote y la salida de los productos de disolución. TDEQ permite fabricar piezas de materiales que no se prestan a ser elaborados por métodos mecánicos o piezas de forma compleja.

## 2. Fuentes electroquímicas de la corriente

Las fuentes electroquímicas de la corriente son las instalaciones que permiten realizar la transformación directa de la energía química en eléctrica. Basándose en diferentes procesos de oxidación-reducción se podrían construir enorme cantidad de tales fuentes. Sin embargo, sólo un número relativamente pequeño de sistemas electroquímicos satisface las exigencias que plantea la práctica. Las fuentes electroquímicas modernas de corriente deben satisfacer los requisitos siguientes.

1. La mayor magnitud posible de la f.e.m. La magnitud de la f.e.m. de la fuente de la corriente puede calcularse por leyes de termodinámica electroquímica. Sin embargo, es indispensable tener en cuenta que al obtener una determinada diferencia de potencial en los electrodos de la fuente de corriente son posibles reacciones en que participan moléculas del disolvente. Así, en soluciones acuosas, cuando la diferencia de potencial entre los electrodos excede de $\sim$1,23 V (véase la tabla 11), de uno de los electrodos puede desprenderse hidrógeno y de otro, oxígeno. Por eso parece imposible, desde el punto de vista de la termodinámica electroquímica, construir fuentes de la corriente con soluciones acuosas de los electrólitos y la f.e.m. de $>$1,23 V. En realidad se han creado tales fuentes de la corriente, que

emplean soluciones acuosas con f.e.m. de $>$1,23 V. Ello se explica por que las corrientes de intercambio de la reacción de desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno sobre una serie de electrodos son pequeñas, o sea, que esos procesos electródicos transcurren con alta sobretensión. A consecuencia de la sobretensión el límite superior de la f.e.m. de las fuentes de corriente con soluciones acuosas de los electrólitos se desplaza hasta 2,0—2,2 V. De este modo, la sobretensión que provoca consumo improductivo de energía durante la electrólisis del agua para obtener el hidrógeno y el oxígeno, permite aumentar casi el doble la f.e.m. de las fuentes de la corriente en comparación con el valor teórico que prevé la termodinámica.

2. La menor desviación posible de la diferencia de potencial entre los electrodos de la f.e.m. al funcionar la fuente de la corriente. Provocan esta desviación la polarización de los electrodos de la fuente de la corriente y la caída de la tensión en su resistencia interior $R_{int}$. Por consiguiente, la tensión U sobre los bornes de la fuente de corriente que se halla bajo carga, es igual

$$U = E - |\Delta E_c| - |\Delta E_a| - IR_{int} \qquad \text{(IX.6)}$$

donde $\Delta E_c$ y $\Delta E_a$ son las polarizaciones del cátodo y del ánodo, respectivamente; $I$ es la corriente. De este modo, la dependencia entre $U$ e $I$ es una característica importante de la fuente de corriente. Se logra aumentar $U$ por dos medios. Por una parte, se intenta disminuir la polarización del ánodo y del cátodo creando condiciones, en las cuales los procesos electroquímicos transcurran a velocidad máxima. Por otra parte, se busca disminuir al máximo la resistencia interior de la fuente de corriente, lo que se consigue mediante las peculiaridades de la estructura de la fuente (por ejemplo, disminuyendo la distancia entre los electrodos), utilizando electrólitos de alta electroconductividad, etc.

3. Una gran capacidad específica de la fuente de corriente, o sea, una gran reserva de electricidad calculada por unidad de masa o de volumen. Esta característica se determina mediante las curvas de descarga, que representan la dependencia entre la tensión de la fuente de corriente y el tiempo de descarga para $I$ = const.

4. La más alta potencia específica, o sea, la cantidad máxima de energía que se desprende en unidad de tiempo

por unidad de masa o de volumen de la fuente de corriente. Uno de los factores importantes que determinan esta magnitud, es la superficie de contacto del material de los electrodos con la solución. Por eso se suelen emplear electrodos esponjosos o porosos de gran superficie. Su empleo permite, además, rebajar la polarización de los electrodos ya que para $I$ dada disminuye la densidad de la corriente.

5. La menor autodescarga posible. Se denomina autodescarga la pérdida de la capacidad de la fuente de corriente en circuito abierto. Una de las causas de la autodescarga es la formación de elementos locales sobre los electrodos (a consecuencia de impurezas en el electrólito o en los materiales de los electrodos, no homogeneidad de éstos, etc.), cuyo funcionamiento conduce a un consumo inútil de sustancias electroquímicamente activas y a la destrucción de los electrodos.

Las fuentes electroquímicas de corriente se dividen en tres grupos: fuentes de corriente primarias, fuentes de corriente secundarias (acumuladores) y generadores electroquímicos. Como caso más conocido del primer tipo puede citarse el elemento de Leclanché:

$$Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2 + C \mid C$$

Este elemento posee f.e.m. de 1,5—1,8 V. A una solución de $NH_4Cl$ se añade harina o almidón y algunas sales ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $HgCl_2$). La varilla de carbón rodeada de $MnO_2 + C$, hace de segundo electrodo. La reacción que forma la corriente se reduce al proceso

$$Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + H_2O + Mn_2O_3$$

Son ampliamente conocidos los elementos de aire→zinc (por ejemplo, el elemento «Crona VC»):

$$Zn \mid NaOH \mid O_2(C)$$

con f.e.m.~1,4 V y proceso sumario

$$Zn + NaOH + {}^1/_2O_2 \rightarrow NaHZnO_2$$

Los elementos de óxido de mercurio-zinc:

$$Zn \mid KOH \mid HgO \mid C$$

poseen la f.e.m. más baja (~1,34 V) que los elementos de Leclanché pero mayor potencia específica, baja autodescarga, menor polarizabilidad y pueden confeccionarse en forma de diminutas pastillas. Durante el funcionamiento de estos

elementos transcurre la reacción

$$Zn + HgO + 2KOH \rightarrow K_2ZnO_2 + H_2O + Hg$$

Las fuentes primarias de la corriente se inutilizan al consumirse las sustancias de que estaban elaboradas.

Los acumuladores son elementos galvánicos de utilización múltiple; haciendo pasar a través del acumulador la corriente eléctrica continua de otra fuente pueden obtenerse las sustancias que originan la corriente en el mismo. El proceso de regeneración de sustancias activas se llama carga del acumulador. Ejemplo clásico y uno de los tipos más extendidos de acumuladores es el de plomo:

$$Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2 \mid Pb$$

con electrodos de plomo y bióxido de plomo y con solución acuosa de ácido sulfúrico al 25—30% como electrólito. Durante la generación de la corriente se efectúa el siguiente proceso sumario

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Al descargarse el acumulador el proceso transcurre de derecha a izquierda. La f.e.m. del acumulador de plomo llega a 2,1 V, que es uno de los valores más altos de la f.e.m. para soluciones acuosas. Deficiencias fundamentales de este acumulador son su pequeña capacidad específica (por unidad de masa) y su plazo de funcionamiento relativamente pequeño, fundamentalmente debido a la sulfatación paulatina de los electrodos (transformación incompleta de $PbSO_4$ en Pb y $PbO_2$ durante la carga del acumulador).

También son muy usados los acumuladores alcalino-férrico o de cadmio-níquel

$$\begin{matrix} Fe \\ \text{o } Cd \end{matrix} \left| \; KOH \; \right| \; NiOOH \; \left| \; Ni \right.$$

con la f.e.m. de 1,35—1,40 V. Son ecuaciones sumarias de los procesos electródicos en estos acumuladores:

$$Fe + 2NiOOH + 2H_2O \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$$

$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

Ofrecen particular interés los acumuladores de plata-zinc como fuentes de corriente de alta potencia y capacidad específicas. En ellos se utilizan electrodos de zinc y óxido (peróxido) de plata y sirve de electrólito una solución acuosa de KOH:

$$Zn \mid KOH + K_2ZnO_2 \mid AgO \quad o \quad Ag_2O \mid Ag$$

La f.e.m. de este acumulador es de ~1,85 V. La reacción sumaria en él responde a las ecuaciones:

$$2Zn + 2AgO + 4KOH \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftarrows}} 2K_2ZnO_2 + 2Ag + 2H_2O$$

o

$$2Zn + 2Ag_2O + 4KOH \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftarrows}} 2K_2ZnO_2 + 4Ag + 2H_2O$$

Pero el alto precio de la plata obstaculiza un empleo práctico amplio de los acumuladores de plata-zinc. Se ha construido un acumulador de níquel-zinc

$$Zn \mid KOH + K_2ZnO_2 \mid NiOOH \mid Ni$$

con la f.e.m. de ~1,7 V y proceso de formación de la corriente:

$$2NiOOH + Zn + 2KOH \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + K_2ZnO_2$$

Se intenta construir acumuladores a base de elementos zinc-aire los cuales poseerían mejores características que los de plata-zinc y no contendrían metales preciosos. Una de las dificultades fundamentales de su elaboración consiste en que es indispensable evitar la destrucción de los electrodos de aire durante el proceso de carga.

La particularidad de los generadores electroquímicos reside en que al elaborar los electrodos las sustancias electroquímicamente activas no se hallan ubicadas de antemano como en las fuentes usuales de corriente sino que se van suministrando a medida que se consumen, lo que garantiza teóricamente el funcionamiento continuo de la fuente de corriente durante cualquier tiempo. El principio del generador electroquímico fue formulado ya en el siglo pasado, cuando se emprendían tentativas de utilizar las reacciones de oxidación de tipos naturales de combustible para obtener directamente energía eléctrica. Tales

instalaciones se denominaban *elementos de combustión*. El término se emplea frecuentemente en lugar del de «generador electroquímico». Como oxidante suele emplearse el oxígeno puro o el oxígeno del aire. Como «combustible» se emplea hidrógeno, hidrazina, metanol, ácido fórmico, óxido de carbono, hidrocarburos, carbón, etc. Hasta ahora han tenido empleo práctico los tres primeros tipos de combustible electroquímico, y se ha obtenido el mayor acierto con la elaboración del elemento de combustión hidrógeno-oxígeno, en el cual se efectúa la reacción: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

La fig. 97 muestra la estructura del generador electroquímico. El combustible electroquímico y el oxidante

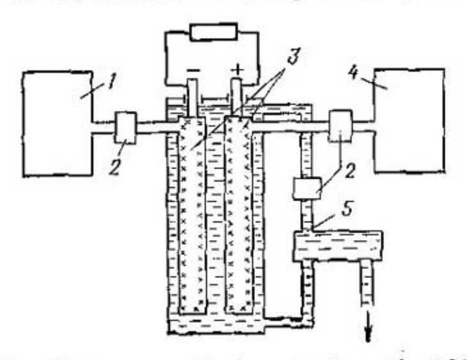



Fig. 97. Esquema del elemento de combustible:
1, reserva del reductor (combustible electroquímico); 2, instalaciones reguladoras; 3, electrodos; 4, reserva del oxidante; 5, contorno de cicrulación del electrolito para extraer los productos de la reacción

se suministran a los electrodos donde entran en reacciones electroquímicas. Los electrodos de la fuente de corriente son los catalizadores de las reacciones. Un sistema especial garantiza la extracción de los productos de la reacción.

Los trabajos para crear elementos de combustión impulsaron el desenvolvimiento de dos tendencias teóricas de la electroquímica actual: la teoría de los electrodos porosos y la de la electrocatálisis. El electrodo poroso es un conjunto de partículas sólidas que contactan entre sí con conductibilidad electrónica y huecos entre las partículas (poros). Su empleo permite concentrar dentro de un pequeño volumen una superficie relativamente grande para el transcurso de las reacciones electródicas. Al suministrar el oxidante

o el reductor gaseosos, los procesos electroquímicos transcurren en los sectores de electrodos porosos accesibles a la sustancia reaccionante y la solución. De este modo la eficiencia del funcionamiento del electrodo poroso-gaseoso depende de la distribución del electrólito y del gas en los poros. La teoría del electrodo poroso describe la cinética de los procesos en medios porosos teniendo en cuenta las etapas de transporte y concretamente electroquímicas o químicas para escoger la estructura óptima del electrodo.

Sólo utilizando los materiales catalíticamente activos, que aceleran procesos electródicos pueden lograrse características bastante elevadas de los elementos de combustión. Así, para electrodos de hidrógeno y oxígeno los catalizadores más efectivos son los metales dispersos o sus aleaciones. Sólo sobre metales del grupo del platino pueden realizarse la oxidación electroquímica de hidrocarburos con velocidades suficientes. La parte de la electroquímica moderna, dedicada al estudio de los fenómenos electroquímicos sobre metales típicos—catalizadores (metales del grupo del platino, Ni, etc.)—, suele llamarse *electrocatálisis*. En los procesos electrocatalíticos juega un papel especial la quimiosorción de las partículas sobre la superficie de los electrodos. La resistencia de los enlaces quimiosorbentes depende altamente del material del electrodo, lo que determina, en primer lugar, la dependencia de las velocidades de los procesos electrocatalíticos con respecto a la naturaleza del catalizador. La velocidad y la dirección de esos procesos también se pueden regular variando el potencial del catalizador, el pH y la composición de la solución, la naturaleza del portador sobre el cual se coloca el catalizador y otros factores. Los métodos electroquímicos de estudio de los catalizadores permiten llegar a conocer más a fondo la naturaleza de la catálisis, basándose en tales métodos se puede realizar el control de procesos catalíticos prácticamente importantes.

Los últimos años se elaboran nuevos grupos de fuentes electroquímicas de corriente, en las cuales se utilizan metales alcalinos y electrólitos sólidos con conductibilidad iónica.

Se consideraba interesante el empleo de los metales alcalinos como electrodos negativos de fuentes de corriente por su alto potencial negativo y sus grandes corrientes de intercambio. Pero la utilización de metales alcalinos en soluciones acuosas entrañaba extremas dificultades. En las variantes modernas de fuentes de corriente con metales

alcalinos se utilizan fundidos de sales, disolventes orgánicos (disolventes apróticos) o electrólitos sólidos. Ofrecen mayores perspectivas los últimos dos grupos. Se puede citar como ejemplo el acumulador de sodio-azufre, en el cual el electrólito es una membrana de β-aluminato de sodio:

$$Na \mid Na_2O(9-11)\,Al_2O_3 \mid Na_2S_5,\quad S \mid C$$

El acumúlador funciona a 300—350° C y posee una f.e.m. superior a 2 V. La temperatura de trabajo se determina por la temperatura de fusión del polisulfuro de sodio. Los iones de sodio en el proceso de descarga pasan a través del electrólito sólido hasta formar $Na_2S$ en el espacio catódico. Después de la descarga el acumulador puede cargarse con tensión exterior hasta obtener el fundido inicial del pentasulfuro de sodio con cierta cantidad de azufre elemental. El proceso sumario en el acumulador de sodio-azufre corresponde a la ecuación

$$2Na + xS \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} Na_2S_x$$

Se han propuesto fuentes de corriente diminutas con electrólitos sólidos para alimentar diferentes instalaciones electrónicas. Por ejemplo, a base de $RbAg_4I_5$ se ha elaborado el sistema

$$Ag \mid RbI_3 \quad RbAg_4I_5 \mid C$$

En este elemento transcurre el proceso

$$Ag + 1/2I_2 \rightarrow AgI$$

y como fuente de $I_2$ se utiliza $RbI_3$.

## 3. Quimiotrónica

Se llama quimiotrónica a la parte de la electroquímica que se dedica a elaborar los principios estructurales y los métodos de empleo de los transformadores electroquímicos de información, o sea, quimiotrones. Los transformadores electroquímicos permiten percibir, conservar, elaborar, reproducir y transmitir la transformación y pueden funcionar como elementos o bloques de instalaciones calculadoras o de dirección. La base de funcionamiento de estos aparatos son las regularidades de diversos fenómenos y procesos electroquímicos. Conforme a los mismos se clasifican los quimio-

trones en siguientes grupos fundamentales: 1) transformadores de concentración; 2) transformadores electrocinéticos; 3) transformadores basados en transiciones de fase en los electrodos.

Los transformadores de primer tipo tienen como base las regularidades de la cinética difusiva. En estos quimiotrones se utilizan electrodos inertes y sistemas reversibles de oxidación—reducción (iodo—ioduro; ferro—ferricianuro,

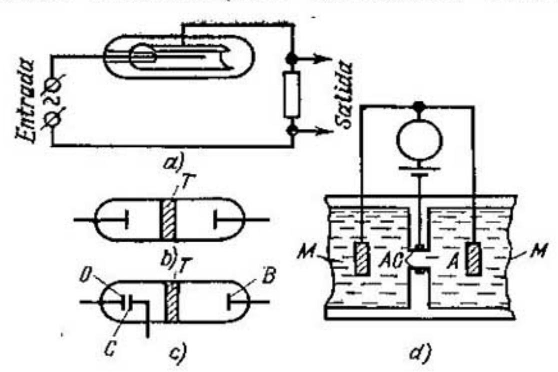



Fig. 98. Diodo rectificador (*a*), diodo integrador (*b*), triodo integrador (*c*) y captador de presión (*d*) electroquímicos:

O, electrodo de entrada; T, tabique poroso; B., electrodo complementario; $C_1$, electrodo de lectura; C, cátodo; A, ánodos; M, membranas

etc). En la práctica frecuentemente se utilizan electrodos de platino y el sistema iodo—ioduro. Sobre el ánodo de este quimiotrono se oxidan iones iodo: $3I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_3^-$, y sobre el cátodo se reducen iones triyoduro: $I_3^- + 2\bar{e} \rightarrow 3I^-$.

El transformador de concentración más sencillo—diodo electroquímico—es una diminuta célula electroquímica de dos electrodos de material inerte (vidrio, plástico, etc), llena de una solución que contiene las formas oxidada y reducida de la sustancia (fig. 98, *a*). Supongamos que la superficie de uno de los electrodos sea considerablemente menor que la superficie del otro. Al polarizarse este sistema, la corriente que pasa a su través está limitada por los procesos sobre el electrodo pequeño. Si la concentración de una de las formas, por ejemplo, la oxidada, es considerablemente menor que la concentración de la otra (10—100 veces),

la célula descrita podrá emplearse para rectificar la corriente. Realmente, con la polarización catódica sobre el microelectrodo reaccionan las partículas Ox de baja concentración y la corriente que pasa a través del diodo es pequeña. Al variar la polarización sobre el electrodo pequeño reacciona la sustancia Red de alta concentración y a través del diodo pasa una gran corriente anódica. De este modo las propiedades rectificadoras del diodo se manifiestan con dimensiones diferentes de las superficies de los electrodos y con distintas concentraciones del oxidante y reductor. Este diodo permite rectificar las corrientes de frecuencia baja y ultrabaja. Esta peculiaridad se debe a la baja velocidad de los procesos de difusión en la fase líquida. El producto del proceso electródico se acumula cerca de la superficie del electrodo pequeño y al variar rápidamente la polaridad no tiene tiempo de penetrar en la solución. Como resultado, al elevarse la frecuencia de la corriente alterna, decae el coeficiente de rectificación. La utilización de las ecuaciones de la cinética difusiva permite calcular los parámetros de diodo electroquímico, indica los límites de su empleo óptimo y los medios para mejorar sus características.

Los diodos electroquímicos se pueden utilizar como integradores si los electrodos se aíslan con un tabique poroso (fig. 98, *b*). Al pasar la corriente disminuye la concentración de la forma reducida en la sección anódica y la concentración de la oxidada en la catódica. Las variaciones de la concentración $\Delta c$ están relacionadas con la cantidad de la electricidad que pasa, según la ley de Faraday:

$$\Delta c = k \int_0^t \mathrm{I_{ent}}\, dt = k\Delta Q, \qquad \text{(IX.7)}$$

donde $\mathrm{I_{ent}}$ es la corriente que pasa a través del integrador; $k$, la constante, $t$, el tiempo de integración. El tabique impide la nivelación de la concentración en el diodo a costa de la difusión de la sustancia. La magnitud $\Delta c$ se establece mediante la variación de la intensidad de la coloración, la variación de la diferencia de potencial entre los electrodos del integrador, etc. Se puede introducir en el diodo un tercer electrodo—el electrodo de lectura—y comunicarle un potencial con el cual en el circuito de lectura pase la corriente de difusión límite respecto a la sustancia a determinar (fig. 98, *c*). La corriente límite es proporcional a la con-

centración de la sustancia reaccionante y el amperímetro del circuito de lectura se puede calibrar inmediatamente en microculombios. Basándose en los transformadores de concentración se han construido también los amplificadores de señales de baja frecuencia.

La fig. 98, *d* muestra el esquema del captador electroquímico que transforma impulsos mecánicos en señales eléctricas. El impulso exterior conduce al desplazamiento del electrólito de una cámara a otra. Como resultado varían las condiciones de suministro de la sustancia reaccionante hacia el cátodo C, situado en el orificio del tabique que separa las cámaras. La relación de la corriente eléctrica I y la velocidad del desplazamiento posee un carácter potencial

$$I \sim v^n, \tag{IX.8}$$

donde $n$ es el índice de la potencia. Según las peculiaridades estructurales del captador éste se halla entre los límites de 0,33 a 1. Por eso no sólo transforma el impulso mecánico en señal eléctrica, sino también realiza la operación de extracción de la raíz (por ejemplo, de la raíz cuadrada, si $n = 0{,}5$). Se han construido captadores electroquímicos que permiten determinar el salto de presión de $1 \cdot 10^{-6}$ atm.

Para transformar un impulso mecánico en señal eléctrica se puede utilizar con eficiencia un electrodo de mercurio. Al deformarse el menisco del electrodo que se halla bajo un potencial dado, por el circuito pasa la corriente eléctrica corriente de carga, vinculada con la variación del área de la superficie de separación mercurio—electrólito.

Los portadores electrocinéticos se basan en las regularidades de los fenómenos electrocinéticos, los cuales reflejan la relación recíproca entre el desplazamiento de sendas fases una respecto a la otra y el campo eléctrico de la capa doble en la superficie de separación interfacial. En los transformadores electrocinéticos se utilizan sistemas de dos clases: los compuestos por fases líquida y sólida sin campo eléctrico exterior, y los de dos fases en campo eléctrico creado por los electrodos. En los primeros sistemas son posibles los siguientes tipos de fenómenos. Si bajo la acción de una presión exterior se hace pasar la solución del electrólito a través del tabique poroso, entre los electrodos situados a ambos lados del tabique, surge una diferencia de potencial que se llama *potencial de corriente*. Al precipitarse las

partículas sólidas en el electrólito entre los electrodos que se hallan a distintas alturas, surge la diferencia de potencial llamada *potencial de sedimentación*.

En la segunda clase de sistemas también son posibles dos grupos de fenómenos electrocinéticos: al aplicarse el campo eléctrico se efectúa un movimiento del líquido a través del tabique poroso (*electroósmosis*) o un movimiento de las partículas suspendidas sólidas con respecto al líquido (*electroforesis*). Los potenciales de flujo y sedimentación son inversos a la electroósmosis y electroforesis. Estos últimos fenómenos fueron descubiertos en 1808 por F. F. Reis.

Si la energía mecánica se transforma en eléctrica, el régimen de funcionamiento del quimiotrón se denomina generador. Por el contrario, en el régimen de bombeo, la energía eléctrica se transforma en mecánica. Los transformadores electrocinéticos permiten medir la variación de presión, la vibración, la aceleración, las sobrecargas de choque, se utilizan como microbombas, microdosificadores, integradores con memoria y realizan otras funciones. Algunos tipos de tales quimiotrones pueden funcionar perfectamente incluso con frecuencias ultrasonoras.

En los transformadores electroquímicos basados en transmisiones de fase sobre los electrodos se utilizan procesos de precipitación catódica y disolución anódica de los metales (cobre, plata, etc) sobre electrodos inertes o del mismo metal; procesos de reducción o de formación de películas de sales o de óxidos ($AgCl + \bar{e} \rightarrow Ag + Cl^-$; $Cd(OH)_2 + 2\bar{e} \rightarrow Cd + 2OH^-$, etc) procesos de desprendimiento e ionización de hidrógeno, etc. Mostremos algunos casos de quimiotrones del tipo dado. Como contadores electroquímicos de tiempo mecánico se utilizan culombímetros de pequeñas dimensiones. Un tubo de materia transparente se rellena con dos columnas de mercurio, separadas por una columna de electrólito. Se cierra herméticamente el tubo por los dos extremos. Se conecta el aparato al circuito de alimentación de la instalación a controlar de modo que a través del contador pase una corriente continua en magnitud y dirección. Como resultado se disuelve el mercurio en la superficie de una de las columnas y se precipita en la superficie de la otra, lo que provoca la variación de las longitudes de los electrodos conforme a la ley de Faraday.

Basándose también en el culombímetro se han construido los integradores de acción discontinua. Pero para leer la integral se utiliza el salto del potencial en uno de los electrodos al pasar de su superficie al seno de la solución el metal precipitado de antemano sobre éste. El integrador de cloro-plata es aun más empleado. Se introducen dos electrodos de plata en una ampolla pequeña llena de solución de cloruro de sodio con adiciones de algunas sustancias; sobre uno de los electrodos se forma una capa de cloruro de plata. Al pasar la corriente en este captador se efectúa el proceso de traslado de AgCl:

$$\text{en el cátodo } Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + \bar{e}$$

$$\text{en el ánodo } AgCl + \bar{e} \rightarrow Ag + Cl^-$$

La retiración total de AgCl de la plata se caracteriza por un salto brusco del potencial de este electrodo. Se han propuesto resistencias electroquímicas de dirección que son electrodos inertes con cierta resistencia óhmica la cual disminuye durante precipitación catódica de cobre o de plata sobre estos electrodos. Tales instalaciones se pueden emplear como elementos analógicos de memoria en sistemas automáticos.

Muchos sistemas electroquímicos poseen intensa no linealidad, lo cual permite lograr una alta sensibilidad de la transformación con consumo pequeño de potencia. Por ejemplo, la alta dependencia de la capacidad en la región de los picos de adsorción—desorción de la sustancia orgánica con respecto al potencial puede utilizarse para construir condensadores electroquímicos de dirección cuya capacidad depende en alto grado de la diferencia de potencial sobre sus revestimientos (condensadores variables). La conección de éstos en el contorno oscilatorio permite aumentar considerablemente la sensibilidad y la selectividad de las instalaciones radiodetectoras.

En los últimos años se ha iniciado el empleo de electrólitos sólidos para construir transformadores electroquímicos, lo cual permite construir instalaciones más diminutas y duraderas. Están descritas resistencias electroquímicas de dirección basadas en AgI, integrador-culombímetro, que consiste en una célula Ag | $Ag_3Si$ | Au, y otros quimiotrones. La confección de transformadores electroquímicos estimula las investigaciones cinéticas de los procesos electró-

dicos conforme a las condiciones específicas de su transcurso en tales instalaciones (microelectrodos, pequeños volúmenes del electrólito, pequeñas distancias entre los electrodos, influencia de diferentes adiciones sobre las reacciones electroquímicas, etc).

### 4. Fabricación electroquímica de productos químicos

La fabricación electroquímica de productos químicos constituye una gran rama de la industria química moderna. Por su gran volumen ocupa el primer lugar la obtención electrolítica de cloro y de álcalis basada en la electrólisis de la solución acuosa de la sal común. Actualmente se emplean dos métodos de electrólisis: con cátodo de mercurio y con cátodo sólido (método de diafragma). Sobre un cátodo de mercurio se descargan los iones $Na^+$ y se forma la amalgama. Esta se extrae del electrolizador, se descompone con agua, obteniendo hidrógeno y álcali, y de nuevo se vierte al electrolizador. Sobre un cátodo sólido, para el cual se utilizan marcas determinadas de acero con sobretensión de hidrógeno relativamente baja, se desprende el hidrógeno y el electrólito se alcaliniza. El diagrama sirve para impedir el contacto entre el cloro, que se desprende sobre el ánodo, y la solución alcalina. Sobre el ánodo de ambos tipos de electrolizadores se desprende cloro y también es posible una descarga de iones hidroxilo y moléculas de agua formando oxígeno. El material del ánodo debe poseer alta resistencia química. Se utilizan como ánodos magnetita, bióxido de manganeso, carbón, grafito. Ultimamente se han elaborado nuevos ánodos de titanio revestido con óxidos de rutenio (ánodos de óxido-rutenio-titanio) que se consumen lentamente. Los procesos de la industria del cloro constituyen objeto importante de investigación electroquímica.

La electrólisis del agua para obtener hidrógeno, oxígeno y también agua pesada, se conoce ya hace mucho tiempo y se basa en las regularidades de desprendimiento catódico de hidrógeno y desprendimiento anódico de oxígeno sobre electrodos. La electrólisis del agua ha adquirido interés con motivo de la «energética de hidrógeno», utilización del hidrógeno como fuente de energía y de materias primas que no produce contaminación del medio ambiente.

Una gran importancia tiene la producción electroquímica de hipocloritos, cloratos, ácido clórico y percloratos, peróxido de hidrógeno, ácido persulfúrico y persulfatos, permanganato, bióxido de manganeso y otras sustancias.

Los métodos electroquímicos brindan posibilidades amplias para la síntesis de diversos compuestos orgánicos. Así, sobre el cátodo se puede realizar la reducción de enlaces dobles y triples con la particularidad de que los compuestos con enlaces dobles frecuentemente entran en reacción de dimerización electroquímica formando hidrodimeros. Se han descrito ya las reacciones de hidrociclización electroquímica, de reducción catódica de compuestos nítricos, nitrilos y de otras sustancias con diversos grupos funcionales, de desprendimiento catódico de halógenos de los compuestos halurorgánicos. Sobre el ánodo pueden ser oxidadas diversas sustancias orgánicas, efectuarse reacciones de sustitución y adición, por ejemplo, de fluoración electroquímica:

$$C_2H_6 + 12F^- \rightarrow C_2F_6 + 6HF + 12\bar{e}$$

o reacciones de alcoxilación, acetoxilación, etc. La oxidación de ácidos carbónicos con altos potenciales anódicos transcurre con formación de radicales libres, que participan en la reacción de descarboxilación con dimerización subsiguiente:

$$X(CH_2)_nCOO^- - \bar{e} \rightarrow X(CH_2)_nCOO^{\cdot} \xrightarrow{-CO_2}$$

$$X(CH_2)_n \xrightarrow{+X(CH_2)n} X(CH_2)_{2n}X$$

donde $X$ — $C_nH_{2n+1}$; F; Cl; $CH_3COOC$; CN, etc.

En la industria hasta hoy se utilizan sólo algunos pocos procesos de electrosíntesis de compuestos orgánicos. Una de las causas es que el mecanismo de las reacciones electródicas con participación de sustancias orgánicas por ahora está insuficientemente estudiado. En escala industrial se realiza, por ejemplo, el proceso de hidromerización electroquímica de acrilonitrilo sobre electrodo de plomo, formando adipodinitrilo (semiproducto de la síntesis del nylon y resinas de poliuretano):

$$2CH_2 = CHCN + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow C(CH_2)_4CN$$

Un ejemplo práctico ha hallado la electrosíntesis del éter del ácido sebácico

$$2CH_3OOC(CH_2)_4COO^- \rightarrow CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3 + 2CO_2 + 2\bar{e}$$

que es un valioso plastificador y producto inicial en la síntesis de la fibra de poliamida.

## 5. Electrometalurgia y galvanotécnica

La electrólisis de soluciones acuosas es una rama importante de la metalurgia de metales pesados no ferrosos: cobre, bismuto, antimonio, estaño, plomo, níquel, cobalto, cadmio, zinc. También se utiliza para obtener metales nobles y dispados, manganeso y cromo. La electrólisis se utiliza directamente para la extracción catódica del metal después de haber sido trasladado este mineral a la solución y haber sido purificada la solución. Ese proceso se llama *electroextracción*. La electrólisis también se emplea para purificar el metal, la *refinación electrolítica*. El proceso comprende la disolución anódica del metal con impurezas, precipitación catódica consiguiente. La refinación y la electroextracción se realiza con electrodos líquidos de mercurio y de amalgamas (metalurgia de amalgama) y con electrodos de metales sólidos. También corresponde a métodos electrolíticos de obtención de los metales la *cementación*, reducción de los iones del metal por otro metal más electronegativo. La cementación se basa en los mismos principios que la corrosión electroquímica en presencia de elementos locales. La extracción de metales se realiza algunas veces por la reducción con hidrógeno, que también puede incluir etapas electroquímicas de ionización del hidrógeno y precipitación de los iones del metal a costa de los electrones que en este caso se liberan.

En hidroelectrometalurgia juegan un papel importante los procesos de extracción o disolución conjunta de varios metales, la extracción conjunta de los metales y del hidrógeno molecular en el cátodo y la adsorción de los componentes de la solución en los electrodos. La electrólisis también se emplea para preparar polvos metálicos, siendo indispensable en este proceso aclarar las condiciones y el mecanismo de formación de polvos con las propiedades dadas.

Por electrólisis de masa fundida criolita- alumina ($Na_3AlF_6 + Al_2O_3$) se obtiene aluminio bruto cuya purifi-

cación se realiza por el método de refinación electrolítica. Para ello se utiliza como ánodo un fundido de aluminio que contiene hasta 35% de cobre (para hacerlo más pesado) y por lo tanto, situado en el fondo del electrolizador. La capa líquida media del baño contiene $BaCl_2$, $AlF_3$ y NaF y la capa superior—aluminio refinado fundido—sirve de cátodo. La electrólisis del fundido de cloruro de magnesio o de carnalita deshidratado es el método más extendido para obtener el magnesio. La refinación electrolítica de magnesio se realiza de modo análogo a la refinación del aluminio. Por electrólisis de fundidos se obtienen en escala industrial metales alcalinos y alcalinotérreos, berilio, titano, flúor.

Actualmente se utiliza ampliamente la galvanotecnia: el revestimiento en forma de metales y aleaciones (galvanostegia) y elaboración y multiplicación de copias metálicas (galvanoplastia). En galvanostegia son muy extendidas la galvanización y cadmiado electrolíticos, el estañado (o sea, revestido de estaño), emplomado, cobreado, cromado, revestimientos de metales del grupo del hierro, nobles, etc. Constituye además un problema importante la elaboración de los revestimientos con propiedades dadas. Este problema no puede resolverse sin conocer el mecanismo del proceso de electrocristalización de los metales, lo cual estimula las múltiples investigaciones correspondientes. Para regular la velocidad de electrocristalización y obtener precipitaciones con las propiedades requeridas se utilizan frecuentemente no sencillos electrólitos, sino complejos y agregan a las soluciones sustancias orgánicas que se adsorben sobre la superficie del electrodo.

## 6. Métodos electroquímicos de análisis

Los métodos electroquímicos se aplican ampliamente para análisis de control de diversos procesos industriales y en investigaciones científicas.

El *método conductimétrico* que consiste en la medición de la electroconductividad de los sistemas a investigar se basa en las regularidades de electroconductividad de las soluciones. Este método permite hallar el contenido de la sustancia individual en una solución, si previamente se construye la curva de calibración correspondiente para la electroconductividad en función de la concentración de dicha

sustancia. Mediante este método se determina con gran precisión la solubilidad de compuestos difícilmente solubles y las constantes de equilibrios iónicos. En el método de *titulación conductimétrica* se utilizan las mediciones de electroconductividad para determinar el punto final de la titulación. Por ejemplo, al titular un ácido fuerte por una base fuerte, en lugar de iones $H_3O^+$ aparecen en la solución los cationes de la base con electroconductividad más baja, o sea, la adición de álcali al ácido provoca la disminución de la electroconductividad de la solución. Al seguir agregando el álcali aparecen en la solución iones de hidroxilo y la electroconductividad se eleva. De este modo el sistema en el punto de neutralización posee el mínimo de electroconductividad. La titulación conductimétrica también se emplea en las reacciones acompañadas de formación de precipitados. Según la naturaleza de las sustancias iniciales y los productos de la reacción de precipitación en el punto de equivalencia se observa bien el mínimo de electroconductividad, bien su brusca elevación. En el segundo caso la electroconductividad se mantiene prácticamente constante hasta el punto de equivalencia.

La medición de potenciales electródicos es la base de la *potenciometría* que se utiliza para determinar, por ejemplo, los puntos finales de titulación (*titulación potenciométrica*). Según el tipo de reacciones que se utilizan durante la titulación se distinguen: titulación potenciométrica conforme al tipo de precipitación, formación de complejos, neutralización y titulación potenciométrica de oxidación-reducción. En las dos primeras variedades de titulación potenciométrica se utilizan electrodos que son reversibles con respecto a los iones que integran la precipitación o el compuesto complejo. El potencial de esos electrodos se determina respecto a cualquier electrodo de referencia durante la adición paulatina del titulante. La titulación potenciométrica es idónea para determinar, por ejemplo, los aniones que forman las sales insolubles con el ion plata. Se suele utilizar como electrodo indicador el de plata.

Veamos la titulación potenciométrica de una solución de $AgNO_3$ por solución de KCN. Después de añadir KCN el potencial del electrodo Ag al principio varía lentamente (fig. 99). Cerca del punto de equivalencia que corresponde a la formación de la sal insoluble AgCN, la concentración de los iones plata disminuye bruscamente, lo que conduce a

una brusca variación del potencial. Aplicando la correlación para el producto de solubilidad y la ecuación de Nerst, se puede calcular el potencial del electrodo durante la titulación y mostrar, que la variación del potencial en el punto final se realizará tanto más bruscamente, cuanto menor sea el producto de solubilidad de la sal que se precipita. Si se sigue agregando KCN se halla otro sector más de variación brusca del potencial que responde a la adición de un equivalente más de KCN. Esta variación del potencial corresponde a la transición de AgCN en ion complejo $Ag(CN)_2^-$. La

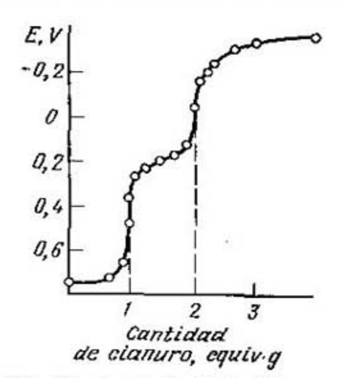



Fig. 99. Curva de titulación potenciométrica de la solución de la sal de plata por la solución de cianuro de potasio

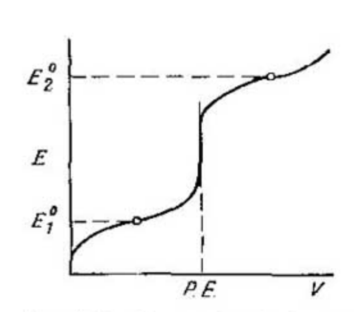



Fig. 100. Curva de titulación de oxidación-reducción:
$E_1^0$ y $E_2^0$ — potenciales tipo de los sistemas $Ox_1/Red_1$ y $Ox_2/Red_2$; P.E., punto de equivalencia

variación del potencial durante la formación de los complejos depende de la constante de formación de éstos y puede ser utilizada para su determinación incluso también en condiciones de formación escalonada de complejos. De este modo la titulación potenciométrica permite realizar la determinación cuantitativa del ion, de la composición del compuesto complejo y de la constante de formación de los complejos.

El punto final de titulación en la reacción de neutralización se determina mediante un electrodo, cuyo potencial depende de la concentración de los iones de hidrógeno: electrodo de hidrógeno, de quinhidrona, de vidrio de antimonio,

etc. En el punto final de la titulación se efectúa la variación brusca del potencial del electrodo, cuyo carácter depende de la constante de disociación del ácido y de la base, así como de la concentración de la solución. Se han elaborado métodos de titulación potenciométrica diferencial en los que se fija no el potencial del electrodo E en la función de la cantidad del titulante V, sino la dependencia $\Delta E/\Delta V$ de $V$. En el punto de equivalencia $\Delta E/\Delta V$ es máxima.

En la titulación potenciométrica de oxidación-reducción se utilizan electrodos de metal inerte (por ejemplo, de platino). Durante la titulación transcurre la reacción:

$$Red_1 + Ox_2 = Ox_1 + Red_2$$

Las primeras porciones $Ox_2$ provocan una variación relativamente rápida del potencial del electrodo indicador ya que la variación pequeña de la cantidad $Ox_1$ aumenta bruscamente su contenido relativo (fig. 100). Cuando las cantidades $Red_1$ y $Ox_1$ se hacen comparables, el potencial varía con relativa lentitud. Si hay exceso $Ox_1$ el potencial de nuevo varía rápidamente, ya que la pequeña variación de $Red_1$, si su contenido en la solución es pequeño, conduce a una variación considerable de la correlación entre las formas oxidada y reducida. La dirección de la reacción de oxidación-reducción se determina por la correlación de los potenciales tipo $Ox_1/Red_1$ y $Ox_2/Red_2$. Al alcanzar el punto de equivalencia al sistema titulador lo empieza a determinar el potencial del electrodo. Es posible la determinación garantizada del punto final de la titulación si los potenciales tipo de los sistemas titulado y titulador se diferencian bastante.

A base de las leyes de Faraday se han elaborado métodos de *electroanálisis gravimétrico y coulombimétrico*. El primero consiste en la extracción sobre el electrodo del componente que se determina en forma del producto de composición conocida (precipitado metálico, óxido, sal, etc) y el siguiente registro de la variación de la masa del electrodo. En la coulombimetría el contenido de la sustancia se determina por la cantidad de electricidad que se consume para ser transformado electroquímicamente en otro producto. Según la composición de la solución o del fundido que se analiza el electroanálisis y la coulombimetría se realizan en régimen galvanostático (con corriente constante) o potenciostático (con potencial constante). La variación brusca del potencial

del electrodo corresponde a la terminación del proceso en condiciones galvanostáticas. En condiciones potenciostáticas a la finalización del proceso electroquímico con participación de la sustancia a determinar corresponde la caída de la corriente en el circuito hasta cero. El electroanálisis o la coulombimetría en el régimen potenciostático (con el potencial controlado) son idóneos, si el sistema contiene varios componentes, capaces de participar en el proceso electródico, por ejemplo, algunos tipos de iones metálicos que pueden extraerse sobre el electrodo en forma de metal. Previamente se establecen los potenciales de descarga de los iones y después, consecutivamente, éstos se extraen, comenzando por los de reducción más fácil.

Se ha elaborado un método de *titulación coulombimétrica*, en el cual a costa del paso de la corriente eléctrica a través del sistema se genera sobre el electrodo una sustancia capaz de participar en la interacción química con el componente a determinar. El comienzo de la acumulación de la sustancia generada en el sistema señala el final de la titulación. La cantidad de electricidad que pasa a través del electrodo en ese tiempo, caracteriza el contenido del componente a determinar.

En la producción y técnica actual juegan importante papel la obtención y utilización de sustancias muy puras y extrapuras. Para determinar las impurezas o trazas de sustancias extrañas en diversos materiales se pueden emplear con eficiencia métodos electroquímicos. Al analizar las posibilidades de dichos métodos se presta especial atención al límite inferior de concentraciones accesibles para la determinación analítica.

En la práctica de las investigaciones electroquímicas y analíticas se emplea ampliamente la *cronopotenciometría* basada en la determinación del potencial $E$ en función del tiempo $t$ con una corriente dada o variando la corriente conforme a una ley también dada. La variante más sencilla de la cronopotenciometría es la cronopotenciometría de corriente continua: $I =$ const. Bajo esta condición el gradiente de concentración de la sustancia reaccionante cerca de la superficie del electrodo se mantiene constante, mas la propia concentración cerca de la superficie ($c^s$) disminuye paulatinamente. Cuando $c^s$ decae hasta llegar a cero, el potencial del electrodo se desplaza bruscamente hasta valores con los cuales entran en reacción otros componentes del

sistema. El tiempo desde el comienzo de la electrólisis hasta el salto del potencial se llama tiempo de transición $\tau$. Si el proceso electródico se limita por la difusión de la sustancia reaccionante hacia la superficie del electrodo, la concentración en volumen $c^{\circ}$ de esta sustancia, la densidad de la corriente $i$ y el tiempo de transición estarán relacionados por la ecuación (G. Sand, 1901).

$$c^{0} = 2i \sqrt{\tau}/nF \sqrt{\pi D}. \qquad \text{(IX.9)}$$

Así la concentración de la sustancia es proporcional a $i\sqrt{\tau}$ y, aplicando el gráfico de calibración en coordenadas $i\sqrt{\tau}$ — — $c^{0}$, se puede determinar $c^{0}$. La concentración conforme a este gráfico se determina con precisión, siempre que sea posible menospreciar la corriente de carga de la capa eléctrica doble. La sensibilidad de la cronopotenciometría se limita por las concentraciones $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ equiv. g/l. Por eso ofrece interés la *cronopotenciometría amalgamada inversa* que incluye la acumulación previa de la sustancia a determinar en forma de amalgama exponiendo la gota de mercurio colgada con un potencial dado en la solución a estudiar y la siguiente medición de las curvas potencial—tiempo.

La polarografía y sus múltiples variantes ocupan un lugar particular por la amplitud de su uso y extensión entre los métodos electroquímicos de análisis (véase el cap. VIII). A base de la polarografía se ha desarrollado el método de *titulación amperométrica*. Determina el fin de la titulación la caída hasta cero de la corriente de difusión límite respecto a la sustancia a determinar durante su precipitación, su formación en el complejo, etc. Pero si la sustancia no es activa electroquímicamente, como agente precipitante o formador de complejo se escoge un compuesto que pueda oxidarse o reducirse. Entonces, después de precipitarse o formar el complejo de la sustancia a determinar, en el circuito surge la corriente.

El análisis polarográfico adsorciométrico se basa en el empleo del electrodo de gota de mercurio. Si en la solución están presentes pequeñas cantidades de sustancias orgánicas superficialmente activas, su adsorción sobre el electrodo de gota de mercurio frena los movimientos tangenciales de su superficie y aplasta los máximos polarográficos. Bajo condiciones determinadas mediante disminución relativa de los máximos polarográficos de segundo grado se puede

hallar en la solución $10^{-8}$—$10^{-9}$ mol/l de sustancias orgánicas superficialmente activas.

Las posibilidades analíticas del método polarográfico clásico pueden ampliarse, si se fija la derivada de la corriente respecto al potencial $\left|\frac{d\overline{I}}{dE}\right|$ en función de $E$. Esta variante de la polarografía se llama *polarografía diferencial*. Diferenciando respecto al potencial la ecuación de la onda polarográfica [ecuación (VIII.32)] y analizando la expresión obtenida se puede llegar fácilmente a la conclusión de que el polarograma diferencial tiene la forma de pico simétrico cuya altura $h$ es proporcional a $\overline{I}_d$ (y, por consiguiente, también a $c^0$), y el potencial del pico corresponde al potencial de la semionda (fig. 101).

La *polarografía de corriente alterna* consiste en que sobre la célula, además de la tensión constante, se aplica también la diferencia de potencial alterna de pequeña amplitud

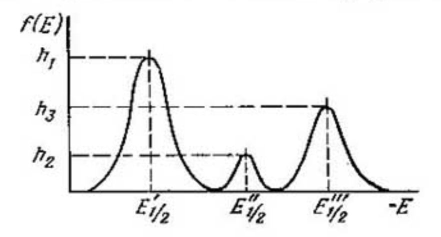



Fig. 101. Forma característica de los polarogramas diferencial, de corriente alterna, cuadrado-ondulatoria, y vectorial si la solución contiene tres sustancias reductoras con potenciales de semiondas $E'_{1/2}$; $E''_{1/2}$; $E'''_{1/2}$

$U_0$ ($U_0 \leqslant 40$ mV). Mediante una instalación especial se establece la dependencia de la amplitud de la componente alterna $I_a$ de la corriente con respecto al potencial medio $E$. Esta dependencia se llama polarograma de corriente alterna. Si la magnitud $I_a$ se registra en el momento $t$ después de formarse la gota de mercurio, la expresión para $I_a$ tiene la forma

$$I_a = 1{,}16 U_0 \sqrt{\omega t}\,|\,dI/dE\,|\,, \qquad \text{(IX.10)}$$

donde $\omega$ es la frecuencia de la corriente alterna. De la ecuación (IX.10) se deduce que el polarograma de corriente alterna

tiene la misma forma que el polarograma diferencial. Por eso el análisis cualitativo y cuantitativo en la polarografía de corriente alterna se realiza igual que en la diferencial.

El límite inferior de las concentraciones a determinar por la presencia de la corriente de carga de la capa doble resulta aproximadamente igual que en la polarografía clásica. Este límite se puede aumentar mediante la polarografía de corriente alterna modificada: la polarografía vectorial y la cuadrado-ondulatoria.

Con *polarografía vectorial* se registra no toda la amplitud de la corriente alterna, sino sólo la parte situada en la fase con tensión alterna aplicada de un generador. Se logra aislar este componente con el desmodulador de fase. La componente de la corriente capacitiva en fase con la tensión, resulta considerablemente más baja, que en la polarografía de corriente alterna habitual, lo cual permite determinar concentraciones $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

Con *polarografía cuadrado-ondulatoria* se aplican oscilaciones del potencial de forma rectangular de amplitud pequeña sobre una gota que posee determinado potencial medio y se establece la amplitud de la corriente alterna en el final de cada semiperíodo de oscilaciones rectangulares, resultando la corriente de carga considerablemente más baja que la de la reacción electroquímica. La sensibilidad de la polarografía cuadrado-ondulatoria es $\sim 10^{-8}$—$5 \cdot 10^{-6}$ mol/l. La forma de los polarogramas cuadrado-ondulatoria y vectorial se mantiene igual que de los polarogramas de corriente alterna habituales (fig. 101).

Con *polarografía de impulso* el electrodo que se halla bajo un valor determinado de potencial medio, se polariza por impulsos rectangulares, cuya altura aumenta linealmente en el tiempo. La forma del polarograma obtenido en este caso es idéntica a la del polarograma clásico, pero con corriente límite considerablemente aumentada, por cuanto el intervalo de tiempo desde el momento de aplicación del impulso hasta el de medir la corriente resulta mucho más breve que el período de existencia de la gota. En la polarización de impulso diferencial el potencial del electrodo varía conforme a la ley lineal y se aplican simultáneamente impulsos unitarios de tensión rectangular aproximadamente de 30 mV y de $\sim 0{,}04$ s de duración. La medición de la corriente se efectúa cuando la corriente capacitiva disminuye intensamente. La sensibilidad de la polarografía

de impulso y cuadrado-ondulatoria es aproximadamente la misma.

Empleando *polarografía oscilográfica* se aplica sobre la célula una diferencia de potencial que varía en el tiempo conforme a una ley determinada y se registra la dependencia de la corriente con respecto al tiempo. Se ha difundido más el empleo de la polarografía oscilográfica en condiciones potenciodinámicas, llamada también voltamperimetría lineal, cuando el potencial del electrodo varía linealmente en el tiempo

$$E = E_{\text{in}} - vt, \qquad (\text{IX.11})$$

donde $E_{\text{in}}$ es el potencial inicial; $v$, la velocidad de variación del potencial. El potencial $E_{\text{in}}$ se escoge de modo que con él la sustancia reaccionante no entre en la reacción electroquímica. Luego el potencial se desplaza rápidamente a

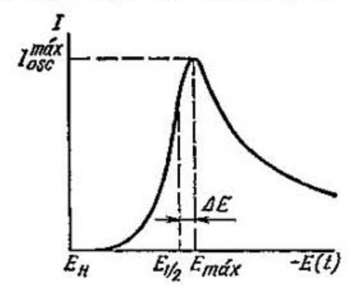



Fig. 102. Polarograma oscilográfica al descargarse una sóla sustancia: $I_{\text{osc}}^{\text{máx}}$, corriente máxima de reducción; $E_{\text{máx}}$, potencial del máximo del oscilograma; $E_{1/2}$, potencial de la semionda

la región de potenciales de la corriente límite de difusión. El polarograma oscilográfico es una curva con máximo asimétrico (fig. 102). Para $E_{\text{in}}$ la corriente es igual a cero y la concentración de la sustancia reaccionante cerca de la superficie es igual a su concentración en volumen. Al desplazarse el potencial comienza el proceso electródico cuya velocidad aumenta con la polarización. Sin embargo la elevación de la velocidad del proceso conduce a la disminución de $c^s$ y al aumento del grosor de la capa difusiva, lo que provoca la decaída de la corriente. Cuando la concen-

tración cerca de la superficie resulta próxima a cero, la variación de la corriente se efectúa proporcionalmente a $1/\sqrt{t}$. La expresión para la corriente máxima en la polarografía oscilográfica $I_{osc}^{máx}$ tiene la forma (J. Randls, A. Shevchik)

$$I_{osc}^{máx} = 2{,}72 n^{3/2} s D^{1/2} v^{1/2} c^{0}, \qquad (IX.12)$$

donde el coeficiente 2,72 corresponde a las siguientes dimensiones $[I_{osc}^{máx}] = A$; $[s] = m^2$; $[D] = m^2/s$; $[v] = V/s$; $[c^0] = mol/l$. Al determinar la naturaleza de la sustancia reaccionante es indispensable tener en cuenta que el potencial del máximo del polarograma oscilográfico no coincide con el potencial de la semionda, sino que para el proceso de electrorreducción está desplazado en $\Delta E$ respecto a éste hacia el lado negativo:

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{máx} = 1{,}1 RT/lnF. \qquad (IX.13)$$

Las expresiones (IX.12) y (IX.13) son ciertas sólo para procesos, cuya velocidad se determina por la etapa de difusión.

La sensibilidad de la polarofrafía oscilográfica se aproxima a la de la polarografía clásica y de corriente alterna en condiciones análogas. Para determinar cantidades ínfimas de cationes de metales en las soluciones se utiliza la polarografía oscilográfica con acumulación, o la *polarografía de inversión.* Para eso $E_{in}$ de la gota colgante (o de cualquier electrodo indifirente) se escoge de modo tal que los cationes a determinar puedan descargarse formando amalgama o precipitado metálico sobre la superficie de electrodo sólido, y luego el potencial del electrodo se desplaza linealmente hacia el lado anódico y se mide la corriente de disolución anódica del metal a determinar. Con un tiempo suficientemente grande de exposición previa se puede «acumular» en el electrodo la sustancia a determinar, cuya concentración en la solución está fuera de los límites de sensibilidad del método polarográfico corriente.

Ofrecen posibilidades analíticas interesantes los *métodos de capa fina.* Dichos métodos se basan en el empleo de células electroquímicas con distancia $l$ entre electrodos muy pequeña ($10^{-4}$—$10^{-5}$ m) y, por consiguiente, con pequeña cantidad de solución. Ya que el grosor de la capa difusiva está limitado por la distancia entre los electrodos y el volumen de la

solución es pequeño, las correlaciones matemáticas para diferentes métodos electroquímicos se simplifican. Por ejemplo, la corriente máxima en la voltamperometría lineal es igual a

$$I_{\text{máx}} = \frac{n^2F^2slvc^0}{4RT}, \tag{IX.14}$$

o sea, es directamente proporcional a la concentración en volumen de la sustancia reaccionante y la velocidad de desarrollo. El tiempo de transición en la variante de capa fina de la cronopotenciometría también es directamente proporcional a $c^0$:

$$\tau = \frac{nFslc^0}{i}, \tag{IX.15}$$

lo que simplifica considerablemente la realización del análisis.

En la región de potenciales anódicos, cuando el electrodo de mercurio sufre disolución anódica, se utiliza ampliamente el método de electrodo de disco giratorio (véase el cap. VIII).

Los diversos métodos electroquímicos estudiados se utilizan no sólo para realizar los análisis cuantitativo y cualitativo, sino también para investigar la estructura de la capa eléctrica doble, la adsorción de hidrógeno, oxígeno, sustancias orgánicas e inorgánicas sobre los electrodos, cinética y el mecanismo de procesos electródicos.

# Bibliografía


1. *Агладзе Р. И.* и др. Прикладная электрохимия. М.—Л., «Химия», 1975 (*Agladze R. I.* y col. Electroquímica aplicada, en ruso)
2. *Алабышев А. Ф.* и др. Прикладная электрохимия. М.—Л., «Химия», 1974. (*Alabishev A. F.* y col. Electroquímica aplicada, en ruso).
3. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. «Высшая школа», 1975. (*Antrópov L. I.* Electroquímica teórica, en ruso).
4. *Galus Z.* Teoretyczne Podstawy Electroanalizy Chemicznej Warszawa, 1971.
5. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. «Высшая школа», 1975 (*Damaskin B. B., Petri O.A.* Introducción en la cinética electroquímica, en ruso)
6. *Дамаскин Б. Б.*, Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд-во МГУ, 1965. (*Damaskin B. B.* Principios de los métodos modernos de estudio de las reacciones químicas, en ruso).
7. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.* Адсорбция органических соединений на электродах. М—Л., «Наука», 1968. (*Damaskin B. B., Petri O. A., Batrakov V. V.* Adsorción de los compuestos orgánicos en electrodos, en ruso).
8. *Delahay P.* New Instrumental Methods in electrochemistry, New-York, London, 1954.
9. *Delahay P.* Double layer and electrode kinetic. New York, Interscience publ. 1965.
10. *Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф.* Электрохимия расплавленных солей. Металлургиздат, 1960. (*Delimarski Yu. K., Markov B. F.* Electroquímica de las sales fundidas, en ruso).
11. *ЖВХО им. Менделеева.* 1971, 16 вып. 6 (*Revista de la sociedad química nacional Mendeléiev*, en ruso).
12. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. М.—Л., 1966. Ионоселективные электроды. Сб. статей под ред. Дарста. «Мир» 1966. (*Ismaílov N. A.* Electroquímica de las soluciones, en ruso),
13. *Итоги науки.* «Электрохимия», 1960—1977, вып. 1—12. ВИНИТИ АН СССР (*Resultados obtenidos por la ciencia.* Electroquímica, en ruso).
14. *Caldin E. F.*, Fast reactions in solution, Oxford, 1964.
15. *Dvorák J., Koryta J., Bohacková V.*, Electrochemie, Praha, 1975.
16. *Кравцов В. И.* Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Изд-во МГУ, 1969. (*Kravtsov V. I.* Procesos electródicos en soluciones de complejos de metales, en ruso).
17. *Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Г. В.* Полярографический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1959. (Kriukova T. A., *Siniakova S. I., Arefieva G. V.* Análisis polarográfico, en ruso).
18. *Latimer W. M.*, The oxidation states of the elements and Theier potentials in aqueous solutions, N. Y. 1952.

19. *Lidiard A.* Ionic conductivity. Berlin. Springer-Verl. 1957.
20. *Methods of measurement in electrochemistry*, New York, 1972.
21. *Мищенко К. П.*, Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. М.—Л., «Химия», 1976. (*Mischenko K. P.*, Poltoratski G. M. Termodinámica y estructura de las soluciones acuosas y no acuosas de electrólitos, en ruso).
22. *Modern aspects of electrochemistry*. Ed. by J. O'M Bockris with the assistance of B. E. Conway. London, Butter Worths. 1954.
23. *Никольский Б. П.* и др. Оксредметрия. М.—Л., «Химия», 1975. (*Nikolski B. P.* y col. Red-oxmetría, en ruso).
24. *Modern aspects of electrochemistry*. N2. Ed. by J. O'M Bockris. London, Butterworts, 1959.
25. *Newman J. S.* Electrochemical systems. N. Y. 1973.
26. *Основные вопросы современной теоретической электрохимии*. Сб. статей. «Мир», 1965. (*Problemas fundamentales de la electroquímica teórica moderna*, en ruso).
27. *Плесков Ю. В.*, *Филиновский В. Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М—Л., «Наука», 1972. (*Pleskov Yu. V.*, *Filinovski V. Yu.* Electrodo de disco giratorio. en ruso).
28. *Robinson R. A.*, *Stokes R. H.* Electrolyte solutions. The measurement and interprotation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes. 2d ed. London. Butterworths scientific publ. 1959.
29. *Modern aspects of electrochemistry*. Ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway. N. Y. 1964.
30. *Скорчеллетти В. В.* Теоретическая электрохимия. М—Л., «Химия», 1974. (*Skorcheletti V. V.* Electroquímica teórica, en ruso).
31. *Modern aspects of electrochemistry*. Ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, N. Y. 1969.
32. *Томилов А. П.* и др. Электрохимия органических соединений. М.—Л. «Химия», 1968. (Tomílov A. P. y col. Electroquímica de los compuestos orgánicos. en ruso).
33. *Усп. химии*, 1975, 44 вып. II. (*Exitos de química*, en ruso).
34. *Vetter K.* Electrochemische Kinetik. Berlin springer, 1961.
35. *Фрумкин А. Н.*, *Багоцкий В. С.*, *Иофа З. А.*, *Кабанов Б. Н.* Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952. (*Frumkin A. N.*, *Bagotski V. S.*, *Iofa Z. A.*, *Kabanov B. N.* Cinética de los procesos electródicos, en ruso).

A NUESTROS LECTORES:

«Mir» edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés, árabe y otros idiomas extranjeros. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y la técnica: manuales para los centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas; literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia-ficción. Dirijan sus opiniones a la Editorial «Mir», 1 Rizhski per., 2, 129820, Moscú, I-110, GSP, URSS.

GUERÁSIMOV Ya. y otros

## CURSO DE QUÍMICA FÍSICA

En dos tomos

El libro está escrito por un colegio de científicos encabezado por el miembro-correspondiente de la Academia de Ciencias de la URSS, profesor Ya. Guerásimov. En el libro se estudian los fundamentos de la termodinámica, la termodinámica de soluciones, el equilibrio químico (termodinámica química), los equilibrios de fase, los fenómenos superficiales, la absorción.

En el suplemento se dan constantes físicas universales, tablas de las principales propiedades termodinámicas de algunas combinaciones químicas en las condiciones estandartizadas, coeficientes de ecuaciones de Tiómkin y Shwarzman, funciones termodinámicas de Planck-Einstéin y Debye.

En el segundo tomo se estudian detalladamente la cinética de las reacciones químicas, los fundamentos de la teoría cinético-molecular y su aplicación a las reacciones bimoleculares, la teoría del complejo activado (del estado de transición), la teoría de la catálisis y la electroquímica. Los autores exponen el material de manera accesible, poniendo de relieve la interrelación de los fenómenos. El material de la obra, expuesto con claridad y plenitud, tiene gran número de ejemplos de cálculo, así como tablas y gráficas que caracterizan el curso de los procesos y las propiedades físicas y químicas de las diferentes sustancias. Este libro se recomienda a los estudiantes y postgraduados de facultades de química, así como a profesores de química física. Está traducida a otros idiomas.

NEKRÁSOV B.

# QUÍMICA GENERAL

El eminente químico soviético Borís Nekrásov, miembro-correspondiente de la Academia de Ciencias de la URSS, es muy conocido en los ámbitos científicos por sus importantes estudios sobre la relación entre la estructura y las propiedades de las substancias.

Nekrásov sugirió la teoría de los boranos, propuso una ecuación para calcular la polaridad de los enlaces químicos y las cargas efectivas de los átomos en las moléculas y formuló los principios que rigen la adsorción de las substancias disueltas por el carbón.

La presente obra es un libro de texto para el estudio de la Química General y se destina a los alumnos de los centros de enseñanza superior, especializados en Química u otras ramas afines de la ciencia.

En el manual se estudian detalladamente los siguientes aspectos de la química: teoría molecular y atómica, nociones principales sobre la estructura interior de la sustancia, hidrógeno, agua, soluciones, sistema periódico de los elementos (del primero al octavo grupo), núcleo atómico.

Este libro se distingue por su estilo claro y conciso y por la profusa aplicación de los modelos atómicos para poner de relieve la estrecha relación existente entre la estructura interna de las substancias y las propiedades de éstas.

La Química General de Nekrásov ha sido reeditada 12 veces en lengua rusa y traducida a muchos idiomas.

PÁVLOV K., ROMANKOV P., NOSKOV A.

## EJERCICIOS Y PROBLEMAS DEL CURSO DE PROCESOS Y APARATOS TÉCNICO-QUÍMICOS

En la preparación de especialistas de alto nivel para la industria química crece considerablemente la importancia del curso de ingeniería general «Procesos y aparatos de la tecnología química». La ciencia de los procesos y aparatos es la base teórica de la tecnología química moderna y permite resolver numerosos y diferentes problemas referentes a la proyección y a la explotación de fábricas químicas. En esta obra se presta especial atención a la construcción de nuevos tipos de aparatos y mecanismos químicos de alta productividad y rendimiento económico. Como es sabido, al estudiar el curso de procesos y aparatos es importante habituarse a la solución de problemas reales de ingeniería. Para dicho fin sirve este manual, debído al aporte colectivo hecho por sus autores bajo la redacción de P. Romankov, miembro-correspondiente de la Academia de Ciencias de la URSS.

El libro contiene las siguientes partes: hidráulica aplicada, bombas, ventiladores y compresores, termotransferencia en aparatos químicos, evaporación y cristalización, secado, destilación rectificación y absorción, adsorción, extracción y enfriamiento moderado y profundo.

Al principio de cada capítulo se dan las principales fórmulas de cálculo que se requieren para solucionar los problemas. La mayoría de los problemas son tipo, y están destinados para las lecciones prácticas pero pueden ser resueltos también como ejercicios individuales. La mayor parte de los problemas se formulan empleando el Sistema Internacional de medidas (SI).

En el apéndice se dan las tablas, diagramas y nomogramas más utilizados en los cálculos de los aparatos químicos. El libro está destinado a los estudiantes de centros docentes superiores químico-tecnológicos y de especialidades afines y puede ser además utilizado en los proyectos de diplomas y tesis.

DAVIDOV A.

## TEORÍA DEL SÓLIDO

El libro escrito por A. Davídov, Doctor en Ciencias Físico-matemáticas, expone las principales ideas físicas acerca de las excitaciones colectivas elementales: fonones, plasmones, magnones y excitones que surgen en los cuerpos sólidos y se manifiestan en varios fenómenos cuando actúan recíprocamente con los fotones y entre sí. La exposición de los capítulos principales del libro está basada en la utilización del moderno aparato matemático de la teoría cuántica del cuerpo sólido: funciones de Green, funciones de correlación, método de la matriz de la densidad, etc. Para leer el libro no es necesario conocer previamente estos métodos porque en él se hallan expuestos, solamente se requieren los conocimientos matemáticos y físicos que suponen los cursos ordinarios universitarios. El libro familiariza al lector con los principales métodos utilizados en la teoría del cuerpo sólido para describir los fenómenos físicos; sin embargo no pretende exponer los métodos experimentales. Los datos de estos últimos se dan solamente para ilustrar la teoría.

La mayor atención se le presta a la exposición de los fenómenos colectivos en los cuerpos sólidos que poseen la simetría de transmisión.

La obra sirve de manual de información a los profesores y científicos, y, además será útil para estudiantes de las facultades físicas.

DAVIDOV A.

## TEORÍA DEL SÓLIDO

El libro escrito por A. Davídov, Doctor en Ciencias Físico-matemáticas, expone las principales ideas físicas acerca de las excitaciones colectivas elementales: fonones, plasmones, magnones y excitones que surgen en los cuerpos sólidos y se manifiestan en varios fenómenos cuando actúan recíprocamente con los fotones y entre sí. La exposición de los capítulos principales del libro está basada en la utilización del moderno aparato matemático de la teoría cuántica del cuerpo sólido: funciones de Green, funciones de correlación, método de la matriz de la densidad, etc. Para leer el libro no es necesario conocer previamente estos métodos porque en él se hallan expuestos, solamente se requieren los conocimientos matemáticos y físicos que suponen los cursos ordinarios universitarios. El libro familiariza al lector con los principales métodos utilizados en la teoría del cuerpo sólido para describir los fenómenos físicos; sin embargo no pretende exponer los métodos experimentales. Los datos de estos últimos se dan solamente para ilustrar la teoría.

La mayor atención se le presta a la exposición de los fenómenos colectivos en los cuerpos sólidos que poseen la simetría de transmisión.

La obra sirve de manual de información a los profesores y científicos, y, además será útil para estudiantes de las facultades físicas.